

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262808

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl. C08F 2/38
C04B 26/04
C08F 2/44
C08F 8/00
C08G 18/62
C08L 61/20
C09D 11/02
C09K 3/10
D06M 15/00
D06N 3/14
// C08G 63/16

(21)Application number : 04-192418

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1992

(72)Inventor : MATSUNAGA TOSHIKI
TAKEI KAZUO
TOBA TAKETO
IKEUCHI HIROYUKI
TAMURA FUMIHIDE

(30)Priority

Priority number : 03195560
04 8767

Priority date : 05.08.1991
21.01.1992

Priority country : JP
JP

(54) PRODUCTION OF POLYMER CONTAINING HYDROXYL AT EACH TERMINAL,
COMPOSITION CONTAINING THE SAME POLYMER, USE OF THE SAME COMPOSITION,
POLYMER DERIVED FROM THE SAME COMPOSITION AND USE OF THE SAME POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for obtaining easily, inexpensively and efficiently a polymer containing hydroxyl at each terminal from a vinyl monomer, composition containing the polymer, the use of the composition, a polymer derived from the composition, and the use of the polymer.

CONSTITUTION: A vinyl monomer (b) is polymerized in the presence of a compound (a) of the general formula: HO-A-(S)_x-B-OH (wherein A and B are each a bivalent organic group, and x is 2-5) and a radical polymerization initiator (c) under such conditions that components other than components (a), (b) and (c) are not substantially present, and the compound (a) in an amount at least 50 times by mole that of initiator (c) is always present in the reactor during the reaction to obtain a polymer containing hydroxyl at each terminal. A composition containing this polymer or a polymer derived from this composition is used.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262808

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/38	M C J	7442-4 J		
C 0 4 B 26/04		Z		
C 0 8 F 2/44	M C R	7442-4 J		
8/00	M F V	7167-4 J		
D 0 6 M 15/00				
審査請求 未請求 請求項の数37(全 52 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平4-192418	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)7月20日	(72) 発明者	松永 俊明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平3-195560	(72) 発明者	竹井 一男 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(32) 優先日	平3(1991)8月5日	(72) 発明者	鳥羽 健人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 松本 武彦
(31) 優先権主張番号	特願平4-8767		
(32) 優先日	平4(1992)1月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 両末端に水酸基を有する重合体の製造方法、前記重合体を含む組成物とその用途、ならびに、前記組成物から誘導されるポリマーとその用途

(57) 【要約】

【目的】 幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に効率良く得ることができる方法、前記重合体を含む組成物とその用途、ならびに、前記組成物から誘導されるポリマーとその用途を提供する。

【構成】 一般式： $\text{HO}-\text{A}-(\text{S})_x-\text{B}-\text{OH}$ で表される化合物 (a) の存在下で、ビニル系単量体 (b) の重合をラジカル重合開始剤 (c) を用いて行い、その際、これら (a)、(b)、(c) 以外のものを実質的に用いず、反応器内に、化合物 (a) が反応中常に開始剤 (c) の50モル倍以上存在するようにして、両末端に水酸基を有する重合体を得、この重合体を含む組成物を用いるか、この組成物から誘導されるポリマーを用いるかする。

(2)

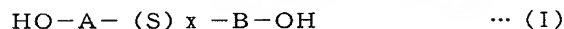
特開平5-262808

1

2

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 下記一般式 (I) :



(式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、xは2～5の整数である。)で表される化合物(a)の存在下で、ビニル系単量体(b)の重合をラジカル重合開始剤(c)を用いて行う方法において、反応器内に、化合物(a)が反応中常にラジカル重合開始剤(c)の50モル倍以上存在するようにし、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外のものを実質的に用いず、前記の重合を行うことを特徴とする、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項2】 化合物(a)とビニル系単量体(b)の重量比(化合物(a)/ビニル系単量体(b))が0.5以上である請求項1記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項3】 化合物(a)とビニル系単量体(b)の反応器内での重量比(化合物(a)/ビニル系単量体(b))が、反応中常に0.5以上である請求項1記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項4】 ビニル系単量体(b)が、(メタ)アクリル酸系単量体、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体およびケイ素含有ビニル系単量体からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の単量体を必須成分として含む請求項1から3までのいずれかに記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項5】 重合を行う際に、化合物(a)の少なくとも一部を反応器内に前もって仕込んでおき、そこへビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)を添加しながら、重合を行うようにする請求項1から4までのいずれかに記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項6】 重合を行う反応器として管型反応器を用いる請求項1から5までのいずれかに記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項7】 管型反応器が可動部のない管型混合器である請求項6記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項8】 管型反応器が押し出し機である請求項6記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項9】 押し出し機が2軸押し出し機である請求項8記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項10】 重合を行う反応器としてニーダーを用いる請求項1から5までのいずれかに記載の、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(d)とを必須成分とすることを特徴とする組成物。

【請求項12】 化合物(d)が、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物(e)である請求項11記載の組成物。

【請求項13】 化合物(d)がアミノプラスト樹脂(f)である請求項11記載の組成物。

【請求項14】 請求項12記載の組成物および/またはは請求項13記載の組成物を必須原料として用いることを特徴とする塗料。

【請求項15】 請求項12記載の組成物および/またはは請求項13記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする粘着剤。

【請求項16】 請求項12記載の組成物および/またはは請求項13記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする接着剤。

【請求項17】 請求項12記載の組成物および/またはは請求項13記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とするシーリング材。

【請求項18】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とするウレタンフォーム。

【請求項19】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項20】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする床材用樹脂組成物。

【請求項21】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする合成皮革用組成物。

【請求項22】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする人工皮革用組成物。

【請求項23】 請求項12記載の組成物を必須成分として用いることを特徴とする印刷インキ組成物。

【請求項24】 化合物(d)が、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)である請求項11記載の組成物。

【請求項25】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物(h)と反応させて得られる両末端に重合性不飽和基を有する重合体。

【請求項26】 請求項25記載の両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項27】 請求項25記載の両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体とを必須成分として含むことを特徴とするゲルコート樹脂組成物。

50 【請求項28】 1分子中に2個以上の重合性不飽和基

(3)

特開平5-262808

3

を有する多官能ビニル系単量体(i)をも含む請求項27記載のゲルコート樹脂組成物。

【請求項29】 請求項25記載の両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体とを必須成分として含むことを特徴とする人工大理石用樹脂組成物。

【請求項30】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基とカルボキシ基との2つの反応性基を併せて有する化合物(j)および/または酸無水物と反応させて得られる両末端にカルボキシ基を有する重合体。

【請求項31】 請求項30記載の両末端にカルボキシ基を有する重合体と、カルボキシ基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(k)とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項32】 請求項30記載の両末端にカルボキシ基を有する重合体を必須成分として含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項33】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分(l)を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物(e)と反応させることにより得られるポリウレタン。

【請求項34】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分(l)を、1分子中に2個以上のカルボキシ基を有する化合物(g)と反応させることにより得られるポリエステル。

【請求項35】 請求項33記載のポリウレタンおよび/または請求項34記載のポリエステルを必須成分として用いることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

【請求項36】 請求項33記載のポリウレタンおよび/または請求項34記載のポリエステルを必須成分として用いることを特徴とする成型材料。

【請求項37】 請求項1から10までのいずれかに記載の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むことを特徴とするブロックポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、それ自身、各種官能基と反応可能な水酸基を両末端に有する有用な重合体の製造方法、前記重合体を含む組成物とその用途、ならびに、前記組成物から誘導されるポリマーとその用途に関する。

【0002】

【従来技術】両末端に水酸基を有する重合体は、上記両末端の水酸基を適当な方法により反応させることによ

4

って、容易に他の官能基との変換が可能であり、また、上記両末端の水酸基の反応性を利用し、これらの水酸基を適当な方法で反応させることによって線状化および/または網状化し、その結果、強度、耐熱性、耐候性、耐久性など種々の良好な物性を有する高分子化合物となる。

【0003】両末端に水酸基を有する、この重合体は、両末端に水酸基を有するという特徴を発揮することによって、たとえば、下記のような大きな利点を持つ。ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂原料として用いた場合、材料の物性を損なう未反応物がなく、すべての重合体が確実に樹脂架橋構造の中に組み込まれる。

【0004】水酸基、カルボキシ基、アミノ基などの官能基を有するビニル系単量体を共重合することにより側鎖に官能基を導入した重合体(以下、官能基含有ビニル系単量体共重合体と略す)は、これを用いて反応させた場合、その末端が樹脂(架橋)構造に組み込まれない遊び部分(自由端)となるが、両末端に水酸基を有する重合体では、このようなことが起こらない。

【0005】官能基含有ビニル系単量体共重合体に比べて、官能基間距離のばらつきが極めて小さいので、反応点(架橋点)間距離がほぼ一定となり、均一な樹脂(架橋)構造をつくる。官能基含有ビニル系単量体共重合体では、平均官能基数が2.0のものを作り、これと、2官能性の鎖延長剤とを反応させて、熱可塑性ポリマーを合成しようとしても、合成法に由来する理由で、3官能以上の重合体も統計的に含まれてしまうため、大部分が熱硬化性ポリマーとなっており、熱可塑性ポリマーを合成することができないが、3官能以上の重合体を含まない、両末端に水酸基を有する重合体では、鎖延長した熱可塑性ポリマーを容易に合成することができる。

【0006】両末端に水酸基を有する重合体は、上記の利点を生かすことによって、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、塗料、粘接着剤、シーリング材、ウレタンフォーム、ゲルコート材、熱可塑性エラストマー、成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料等の反応性希釈剤等の原料として非常に有用である。また、各種樹脂添加剤およびその原料としても有用である。

【0007】塗料、粘接着剤、ウレタンフォーム、シーリング剤、ゲルコート材、熱可塑性エラストマー、各種成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料等の反応性希釈剤等の原料などの用途に用いられる水酸基を有する重合体としては、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリカーボネートなどがある。しかし、これらの重合体

(4)

特開平5-262808

5

は、以下のような問題を有していた。まず、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体は、水酸基を有するビニル系単量体と、水酸基を有しないビニル系単量体とのランダムなラジカル重合で作られるので、水酸基を有しない共重合体の副生を抑えにくく、これを避けようとする共重合体中の水酸基含有量を多くする必要があり、また、1分子の中にある水酸基の数にばらつきがあった。そのため、水酸基と反応性を有する多官能性化合物と反応させた場合、反応しない共重合体が残ってしまう、反応点間の距離に大きなばらつきがある、反応後のポリマー構造に直接関与しないあそび鎖の部分ができてしまう、反応に関与しない水酸基が残ってしまうなどの原因により、十分に伸びがあり（曲げ加工性がよく）かつ強靱なポリマーは得られない。

【0008】次に、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエンなどは、末端に水酸基を有するため、水酸基を側鎖に有する前記ビニル系単量体の共重合体のような欠点は少ないものの、ポリエーテルの場合は主鎖中のエーテル結合、ポリエステルの場合は主鎖中のエステル結合、ポリブタジエンの場合は主鎖中の不飽和二重結合のために、耐候性、耐水性や耐熱性などがよくないという欠点を有している。

【0009】以上のように、現在のところ、塗料、粘着剤、ウレタンフォーム、シーリング剤、ゲルコート材、熱可塑性エラストマー、各種成型材料、樹脂改質材（耐衝撃性付与材）、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料等の反応性希釈剤等の原料等として用いられる水酸基を有する重合体で、強靱さ、伸び（曲げ加工性）、耐候性、耐水性などすべての要求性能を満たすものはない。

【0010】このような問題は、両末端に水酸基を有するビニル系重合体により解決されると考えられるが、以下にも記すように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。

【0011】末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、例えば、2-メルカプトエタノールなどを連鎖移動剤として用いて重合体の片末端に水酸基を1個導入するとともにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等との共重合で重合体分子中に水酸基を平均もう1個導入することにより、末端に水酸基を有する重合体を得る方法がある。

【0012】しかし、この方法では、重合体1分子あたり平均2個の水酸基が導入されるものの、平均2個の水酸基のうちの1個が重合体の片末端に導入されるだけであり、もう1個の水酸基は、末端ではなくて、主鎖の途中に導入される。また、共重合によりもう1個の水酸基を導入するため、重合体1分子あたりの合計の水酸基数

6

には、1個のものや3個以上のものなど分布（ばらつき）が見られるとともに、水酸基間距離にも広い分布ができる。そのため、得られた重合体は、前述したような、両末端に水酸基を有する重合体の長所をほとんど発揮することができない。しかも、メルカプタン化合物の添加によって、重合が極端に遅くなり重合率が上がらなかったり、残存メルカプタンの臭気が残ったりするという問題もあった。

【0013】両末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、たとえば、下記(i)～(ii)に示したように、各種開始剤や連鎖移動剤等の存在下でビニル系単量体をラジカル重合させる方法がある。

【0014】(i) 水酸基を有する開始剤を用いてスチレンまたはブタジエンを重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（「J. Polym. Sci., Part A1」、第9巻、第2029頁、1971年刊を参照）。

【0015】(ii) 水酸基を有するジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを開始剤として用いて熱重合または光重合させる方法によるか、あるいは、上記ジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを連鎖移動剤として用いるとともに過酸化水素などを開始剤として用いて重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（特開昭61-271306号公報参照）。

【0016】(iii) 両末端に水酸基を有するジスルフィド、トリスルフィドなどを連鎖移動剤として用いた重合により、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（特開昭54-47782号公報参照）。

【0017】【発明が解決しようとする課題】ところが、前述した従来の、両末端に水酸基を有する重合体の製造法(i)～(iii)には、以下のように、それぞれ欠点があり、数多くの種類のビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を確実に、安価で簡便に、かつ工業的に合成するのは容易ではない。

【0018】まず、(i)の方法では、使用できるビニル系単量体がブタジエンやスチレンに限られ、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類等の有極性のビニル系単量体を使用できないという問題があった。

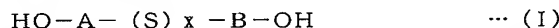
【0019】前記(ii)の方法では、水酸基などの官能基を有するチウラムジスルフィドが不安定であり、そのため、それらの取り扱いが困難であった。また、生成重合体が黄着色するという問題があった。最後に、前記(iii)の方法では、連鎖移動剤と開始剤の比に配慮がなされていないので、連鎖移動剤が開始剤の量に比べて充分過剰にない場合には、重合体末端に開始剤切片が入り、片末端にしか水酸基を有さない重合体が副生して、末端水酸基数の低い重合体ができるという問題があった。

(5)

特開平5-262808

7

【0020】 以上のように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。このような事情に鑑み、この発明は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に、しかも*



(式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、xは2～5の整数である。)で表される化合物(a)の存在下で、ビニル系単量体(b)の重合をラジカル重合開始剤(c)を用いて行う方法において、反応器内に、化合物(a)が反応中常にラジカル重合開始剤(c)の50モル倍以上存在するようにし、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外のものを実質的に用いず、前記の重合を行うことを特徴とする。

【0022】 この発明にかかる組成物は、上記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中2個以上有する化合物(d)とを必須成分として含むものである。この発明にかかる両末端に重合性不飽和基を有する重合体は、上記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物(h)と反応させて得られるものである。

【0023】 この発明にかかる両末端にカルボキシル基を有する重合体は、上記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基を併せて有する化合物(j)および/または酸無水物と反応させて得られるものである。

【0024】 この発明にかかるポリウレタンは、前記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分(1)と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物(e)とを反応させて得られるポリウレタン(以下、これを単に「この発明のポリウレタン」と称する)である。

【0025】 この発明にかかるポリエステルは、前記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分(1)と、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)とを反応させて得られるポリエステル(以下、これを単に「この発明のポリエステル」と称する)である。

【0026】 この発明にかかるブロックポリマーは、前

8

*効率良く得ることができる方法、この重合体を含む、強靱性、耐候性、耐水性などが良好な組成物とその用途、ならびに、前記組成物から誘導されるポリマーとその用途を提供することを課題とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、この発明にかかる、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法は、下記一般式(I)：

記この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むことを特徴とするものである。

【0027】 以下では、まず、この発明にかかる、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法について説明する。前記一般式(I)で表される化合物(a)の具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、ビス(ヒドロキシメチル)ジスルフィド、ビス(ヒドロキシメチル)トリスルフィド、ビス(ヒドロキシメチル)テトラスルフィド、ビス(ヒドロキシメチル)ペンタスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)トリスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)テトラスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタスルフィド、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ジスルフィド、ビス(3-ヒドロキシプロピル)トリスルフィド、ビス(3-ヒドロキシプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-ヒドロキシプロピル)ジスルフィド、ビス(2-ヒドロキシプロピル)トリスルフィド、ビス(2-ヒドロキシプロピル)テトラスルフィド、ビス(4-ヒドロキシブチル)ジスルフィド、ビス(4-ヒドロキシブチル)トリスルフィド、ビス(4-ヒドロキシブチル)テトラスルフィド、ビス(8-ヒドロキシオクチル)ジスルフィド、ビス(8-ヒドロキシオクチル)トリスルフィド、ビス(8-ヒドロキシオクチル)テトラスルフィドなどのヒドロキシアシルキルジ、トリ、テトラまたはペンタスルフィド類およびこれらのエチレンオキサイド付加物またはプロピレンオキサイド付加物；2, 2'-ジチオジグリコール酸、2, 2'-トリチオジグリコール酸、2, 2'-テトラチオジグリコール酸、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、3, 3'-トリチオジプロピオン酸、3, 3'-テトラチオジプロピオン酸、3, 3'-ペンタチオジプロピオン酸、4, 4'-ジチオジブタン酸、4, 4'-トリチオジブタン酸、4, 4'-テトラチオジブタン酸、8, 8'-ジチオジオクタン酸、8, 8'-トリチオジオクタン酸、8, 8'-テトラチオジオクタン酸、2, 2'-ジチオジ安息香酸、2, 2'-トリチオジ安息香酸、2, 2'-テトラチオジ安息香酸、2, 2'-ジチオジニコチン酸、2, 2'-トリチオジニコチン酸、2, 2'-テトラチオジニコチン酸などのジ、トリまたはテ

(6)

特開平5-262808

9

トラスルフィドジカルボン酸類のジ(2-ヒドロキシエチル)エステル(エチレンオキサイド付加物)またはジ(ヒドロキシプロピル)エステル(プロピレンオキサイド付加物)などが挙げられ、これらは、1種または2種以上の組合せで用いることができる。

【0028】次に、この発明で用いられるビニル系単量体(b)は、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアрилなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランなどの(メタ)アクリル酸置換基含有アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などの(メタ)アクリル酸誘導体類；(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルなどの(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステル類；などの(メタ)アクリル酸系単量体；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの芳香族ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸トリパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロドデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランなどのケイ素含有ビニル系単量体類；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸の

10

モノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソブレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0029】上にみたように、この発明において用いられるビニル系単量体(b)は、分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有する場合があってもよいのである。比較的高い架橋密度が必要となる場合、例えば、塗料用途などでは、官能基を有するビニル系単量体を若干量併用することが、却って好ましい。官能基を有するビニル系単量体の使用量は、特に限定はされないが、たとえば、水酸基を有するビニル系単量体の場合、使用するビニル系単量体(b)の全量に対して、水酸基を有するビニル系単量体が1~50重量%であることが好ましく、5~30重量%であることがさらに好ましい。また、カルボキシル基を有するビニル系単量体の場合、使用するビニル系単量体(b)の全量に対して、カルボキシル基を有するビニル系単量体が0.5~25重量%であることが好ましく、1~10重量%であることがさらに好ましい。

【0030】ビニル系単量体(b)は、前述のように、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、透明性、耐候性、耐水性などが必要な場合には、(メタ)アクリル酸系単量体を主成分とすることが好ましい。この場合、ビニル系単量体(b)全体に対して、(メタ)アクリル酸系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。

【0031】また、つや、塗膜の硬さなどが必要な場合には、芳香族ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体(b)全体に対して、芳香族ビニル系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。また、撥水性、撥油性、耐汚染性などが必要な場合には、フッ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体(b)全体に対して、フッ素含有単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

【0032】また、無機材質との密着性、耐汚染性などが必要な場合には、ケイ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体(b)全体

(7)

特開平5-262808

11

に対して、ケイ素含有単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

【0033】この発明で用いられるラジカル重合開始剤(c)としては、特に限定されないが、たとえば、イソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(n-プロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシビバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クミルパーオキシオクテート、コハク酸パーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサネート)、m-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジイソブチルベンゼンヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 1, 1, 3, 3, 1-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチル

12

アミジン)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)などのアゾ化合物；過酸化水素-Fe(II)塩、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム、クメンヒドロパーオキシド-Fe(II)塩、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリンなどのレドックス系開始剤；その他にジアセチル、ジベンジル、アセトフェノンなどの光増感剤などを挙げることができ、この中の1種のみを用いてもよく、2種以上の組合せで用いてもよい。

【0034】ただ、各種官能基、例えば、水酸基、アミノ基やカルボキシル基など、を有する開始剤は、親水性の高いものが多く、多くのものが親油性であるビニル系単量体には溶解しないものが多い。その点、各種官能基を有しない開始剤は親油性のものが多く、各種ビニル系単量体にも溶解しやすいので、使用しやすく好ましい。

【0035】この発明の製造方法では、反応中、反応器内での化合物(a)とラジカル重合開始剤(c)とのモル比((a)/(c))は、常に50以上でなければならず、60以上であることがより好ましく、100以上であることが最も好ましい。この発明の製造方法では、重合過程においては、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分は、実質的に用いないようにする。具体的には、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分が、全体の10重量%以下程度になるようにする。そして、(a)、(b)、(c)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、全く用いないことが最も好ましい。

【0036】この発明の製造方法の重合過程においては、重合中、反応器内での化合物(a)とラジカル重合開始剤(c)とのモル比((a)/(c))は、常に50以上である限り、どのような重合方法を用いてもかまわない。例えば、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)を初めから一括して仕込んで重合を行ってもよいし、各成分を随時重合系へ供給しながら重合を行ってもよい。また、まず、重合容器に化合物(a)の必要量の少なくとも一部を予め仕込んでおき、そこへビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)と、場合によっては、残量の化合物(a)とを供給(フィード)するという方法で重合を行ってもよい。なお、この際には、操作性から考えると、ラジカル重合開始剤(c)をビニル系単量体(b)の溶液として供給することがよいので、開始剤(c)としては、ビニル系単量体(b)に十分に溶解する開始剤を用いることが好ましい。開始剤(c)がビニル系単量体(b)に溶解しにくい場合には、この発明の目的を損なわない限りにおいて、溶剤を併用しても構わない。ま

(8)

特開平5-262808

13

た、この際、化合物(a)中に、ビニル系単量体(b)とラジカル重合開始剤(c)を連続的に供給することとすれば、重合反応がより温和になり、制御が非常にやりやすくなる。しかし、化合物(a)中へのビニル系単量体(b)とラジカル重合開始剤(c)の供給は、断続的であってもよい。

【0037】この発明の製造方法では、用いられる化合物(a)とビニル系単量体(b)との量比に特に制限はないが、開始剤(c)から生成したラジカルが化合物(a)に連鎖移動せず直接ビニル系単量体(b)に付加して重合を開始する副反応による、重合体1分子当たりの末端水酸基数 $F_n(OH)$ の低下をより少なくするためにも、ビニル系単量体(b)に対して化合物(a)が多い方が好ましい。より具体的には化合物(a)とビニル系単量体(b)の重量比(化合物(a)/ビニル系単量体(b))が0.5以上であることが好ましく、1.0以上であることがより好ましい。

【0038】この発明で使用される重合容器は、プラスチックやニーダーなどのパッチ式のものでもかまわないし、ピストンフローの管型タイプのものや、重合体の粘度によっては2軸押し出し機、連続式ニーダーなどの連続式のものを用いてもよい。また、セミパッチ式の反応器でも全く問題なく使用できるが、反応器内の各添加物の濃度比を管の途中で各添加物を加えることにより容易にコントロールできることや、滞留時間が一定であることおよび生産性がよい点などから、管型反応器、押し出し機や連続式ニーダーなどを用いることが好ましい。管型反応器、押し出し機および連続式ニーダーの使い分けについては、重合後低粘度のものは、管型反応器を、比較的高粘度のものは押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0039】管型反応器の構造については、特に制限はなく、単管型、多管型、また可動部のない混合器(ノリタケ・カンパニー社製や住友・スルザー社製など)など従来公知の管型反応器であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、可動部を持たない混合器を用いた管型反応器を用いることが好ましい。同じく、押し出し機や連続式ニーダーについても、1軸式、2軸式など従来公知の押し出し機であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、2軸式の押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0040】この発明の製造方法における重合温度についても、特に制限はなく、通常のラジカル重合が行われる、室温~200℃程度であれば、全く問題はない。この発明では、反応をオートクレーブや押し出し機中などで加圧下において行うことも可能である。

【0041】この発明により製造される、両末端に水酸基を有する重合体の平均分子量は、特に限定されないが、両末端に反応性を有する水酸基を有することに起因

14

する特徴をより発揮させるためには、数平均分子量が、500~10000であることが好ましく、1000~10000であることがより好ましい。この発明により製造される、両末端に水酸基を有する重合体の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)については、理想的には2.0であるが、1.8~2.0であれば、ほぼ理想的なものと同等の物性を発揮でき、非常に好ましい。少なくとも1.5であれば、かなり理想的なものに近い物性が発揮できる。このような理由で、この発明で得ようとする重合体の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.5以上であればよい。

【0042】この発明により製造される、両末端に水酸基を有する重合体は、その両末端の水酸基を、従来公知の有機反応などを利用して容易に、ビニル基などの重合性不飽和基、アミノ基、カルボキシ基、エチル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素などの有用な末端官能基に変換することができる。

【0043】次に、この発明にかかる組成物について説明する。この発明の組成物は、前述したように、この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(d)とを必須成分として含むものである。この両末端に水酸基を有する重合体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この組成物に含まれる、両末端に水酸基を有する重合体と化合物(d)との重量比(両末端に水酸基を有する重合体/化合物(d))は、特に限定はされないが、99.99/0.01~40/60であることが好ましく、99.9/0.1~60/40であることがより好ましい。

【0044】この発明の組成物は、この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体に加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー(アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等)を含んでいても良い。

【0045】水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(d)としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(e)、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮化物などのアミノプラスト樹脂(f)、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物などの1分子中に2個以上のカルボキシ基を有する化合物(g)などが挙げられる。

【0046】1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(e)は、いわゆる、多官能イソシアネート化合物である。この多官能イソシアネート化合物

(9)

特開平5-262808

15

(e) としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きピュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアネート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアネートを

【0047】両末端に水酸基を有する重合体と、多官能イソシアネート化合物(e)とを含んでなる組成物のよりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物(e)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

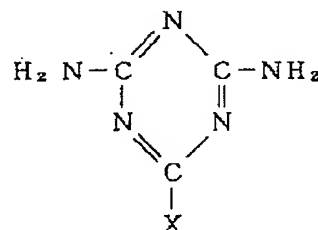
【0048】両末端に水酸基を有する重合体と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物(e)との配合比については、特に限定はされないが、たとえば、この化合物(e)が有するイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体が有する水酸基との比率(NCO/OH(モル比))が0.5~1.5であることが好ましく、0.8~1.2であることがより好ましい。ただし、この組成物を、優れた耐候性が要求される用途に用いる場合は、NCO/OH=3.0程度までのモル比で用いることもある。

【0049】なお、この発明の組成物中の成分である両末端に水酸基を有する重合体と、多官能性イソシアネート化合物(e)とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。この発明の組成物に用いられるアミノプラスト樹脂(f)としては、特に限定はされないが、たとえば、下記一般式1で表されるトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物(メチロール化物)、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮化合物、これらの誘導体、ならびに、尿素樹脂等が挙げられる。

【0050】

16

【化1】



【0051】(式中、Xはアミノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、メチル基またはビニル基を表す。)上記一般式1で表されるトリアジン環含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、メチルグアナミン、ビニルグアナミン等を挙げることができる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0052】前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンやテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。また、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮化合物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、前記トリアジン環含有化合物が、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合および/または $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合を介して数個結合した低縮化合物やアルキルエーテル化ホルムアルデヒド樹脂(サイメル(三井サイアナミド(株)製))等が挙げられる。これらのアミノプラスト樹脂(f)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】前に例を示したアミノプラスト樹脂(f)を合成する際に用いられる前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの比率は、使用される用途により異なるが、これらのトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとのモル比(トリアジン環含有化合物/ホルムアルデヒド)が1~6の範囲であることが好ましい。

【0054】次に、両末端に水酸基を有する重合体と、化合物(d)としてアミノプラスト樹脂(f)とを必須成分として含む、この発明の組成物における、両末端に水酸基を有する重合体とアミノプラスト樹脂(f)との比率(重量比)は、95:5~50:50が好ましく、80:20~60:40がより好ましい。両末端に水酸基を有する重合体およびアミノプラスト樹脂(f)を必須成分とする、この発明の組成物中に、反応を促進するためにパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の従来公知の触媒を用いることは自由である。

【0055】この発明の組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)としては、特に限定はされないが、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル

17

酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物、カルボキシ基を複数個有するポリマーなどが挙げられる。化合物（g）は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。化合物（g）と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル比（化合物（g）／重合体中の水酸基）は、1～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

【0056】この発明の組成物を塗料用組成物として用いる場合には、塗膜の硬度が要求されるため、ある程度の架橋密度が必要となる。そのため、塗料用途に用いられる両末端に水酸基を有する重合体としては、水酸基価が20～200程度のものが好ましい。すなわち、水酸基を有する単量体を共重合しない場合には、両末端に水酸基を有する重合体の数平均分子量は、500～5000程度が好ましい。ただし、数平均分子量が5000より大きいものでも、水酸基を有する単量体を共重合することにより用いることができる。塗料用途に用いられる両末端に水酸基を有する重合体のTgとしては、-30℃～100℃が好ましく、-10℃～60℃がより好ましい。用いるビニル系単量体（b）の種類と割合を調整することにより、希望のTgを有する重合体を合成することができる。化合物（d）としてアミノプラスト樹脂（f）を用いる場合には、内部酸触媒として酸基含有ビニル系単量体を共重合することが好ましい。また、この発明の組成物を塗料用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体に加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物、従来公知の水酸基を有するポリマー（アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等）、従来公知の塗料用樹脂等が含まれていても良い。

【0057】この発明の組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体のTgは、-20℃以下であることが好ましく、また、その分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。また、基材との粘着性をより向上させるためには、酸基含有モノマーを共重合することが好ましい。

【0058】この発明の組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、粘着剤用樹脂、粘着性付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できる粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、ロジン系、ロジンエステル系、ポリテルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、石油系樹脂およびテルペンフェノール樹脂などが挙げられる。可塑剤としては、

(10)

特開平5-262808

18

特に限定はされないが、例えば、液状ポリブテン、鉱油、ラノリン、液状ポリイソブレンおよび液状ポリアクリレートなどを挙げることができる。充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、チタン白、炭酸カルシウム、クレーおよび各種顔料などを挙げることができる。老化防止剤としては、特に限定はされないが、例えば、ゴム系酸化防止剤（フェノール系、アミン系）および金属ジチオカルバメートなどを挙げることができる。以上に挙げた粘着性付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0059】この発明の組成物を接着剤用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。この両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などとの組み合わせる事により、一液型もしくは二液型接着剤として用いる事ができる。

20

【0060】この発明の組成物を接着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類）、粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できるポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、低分子量ポリオール類としてエチレングリコール（EGとも言う）、ジエチレングリコール（DEGとも言う）、ジプロピレングリコール（DPGとも言う）、1,4-ブタンジオール（1,4-BDとも言う）、1,6-ヘキサンジオール（1,6-HDとも言う）、ネオペンチルグリコール（NPGとも言う）、トリメチロールプロパン（TMPとも言う）等が挙げられ、高分子量ポリオールとしてポリエーテルポリオール（ポリエチレングリコール（PEGとも言う）、ポリプロピレングリコール（PPGとも言う）、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体（EO／PO共重合体とも言う）、ポリテトラメチレングリコール（PTMEGとも言う）、ポリエステルポリオール、ひまし油、液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等を挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定はされないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、チタン白、炭酸カルシウム、クレーなどを挙げることができる。揺変剤としては、特に限定されないが、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定

30

40

50

(11)

特開平5-262808

19

剤、耐加水分解安定剤などを挙げることができる。以上に挙げた、ポリオール類、粘着性付与剤、カップリング剤、撹拌剤、無機充填剤および安定剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】上記接着剤の用途としては、特に限定はされないが、例えば、食品包装用接着剤、靴・履物用接着剤、美粧紙用接着剤、木材用接着剤、構造用（自動車、浄化槽、住宅）接着剤、磁気テープバインダー、繊維加工用バインダー、繊維処理剤等が挙げられる。この発明の組成物を人工皮革用及び／または合成皮革用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、人工皮革や合成皮革に用いられる従来公知の化合物を総て用いることが出来る。たとえば、鎖長伸長剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネート、溶剤等である。鎖長伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖長延長剤としては、EG、DEG、トリエチレングリコール（TEGとも言う）、DPG、1, 4-BD、1, 6-HD、NPG、水添ビスフェノールAなどが挙げられ、また、ポリアミン系鎖長伸長剤としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジンなどが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール（PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG）、ポリエステルポリオール、ひまし油、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDIとも言う）、トルイレンジイソシアネート（TDIとも言う）、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の1種もしくは2種以上が用いられる。溶剤としては、ジメチルホルムアミド（DMFとも言う）、メチルエチルケトン（MEKとも言う）、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン（THFとも言う）、ジオキサン、セロソルブアセテート、イソプロピルアルコール（IPAとも言う）、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン（MIBKとも言う）、アセトン等の1種もしくは2種以上が用いられる。また、必要に応じて、架橋剤として3官能性以上のイソシアネート化合物を用いることも可能である。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料、染料、界面活性剤、繊維柔軟剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、防かび剤、無機充填剤、有機充填剤、艶消し剤、消泡剤なども使用できる。この組成物は、人工皮革に、また、乾式法の合成皮革や湿式法の合成皮革に用いることが出来る。

【0062】この発明の組成物を印刷インキ組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、印刷

20

インキに用いられる従来公知の化合物を総て用いることが出来る。たとえば、鎖長伸長剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネート、溶剤等である。鎖長伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖長延長剤としては、EG、DEG、TEG、DPG、1, 4-BD、1, 6-HD、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコール、1, 4-ジハイドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、また、ポリアミン系鎖長伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジンなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール（PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG）、ポリエステルポリオール、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール等の1種もしくは2種以上が挙げられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。必要に応じて、架橋剤として3官能性以上のイソシアネート化合物を用いることも可能である。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤などが使用できる。また、印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エステル系ポリマー等のポリマーを混合することはさしつかえない。

【0063】この発明の組成物を熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物として用いる場合、この組成物には、必要に応じて、通常の熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に用いられる従来公知の化合物を総て用いることが出来る。たとえば、鎖長伸長剤、硬化剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネート等である。鎖長伸

(12)

特開平5-262808

21

長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖延長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコール、1, 4-ジハイドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。硬化剤としては、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニル、1, 5-ナフチレンジアミン、トリス(4-アミノフェニル)メタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシカルボニルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルジチオエタン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ジ(メチルチオ)トリレンジアミンなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG)、ポリエステルポリオール、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、ヒマシ油等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロキサン等の1種もしくは2種以上が用いられる。必要ならば、溶媒を使用しても良い。例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用

22

いることができる。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などが使用できる。

【0064】ウレタン化工程では、従来公知のワンショット法、プレポリマー法等が利用できる。上記熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、ロール類、ソリッドタイヤ、キャスト、各種ギヤー類、コネクションリング・ライナー、ベルト等が挙げられる。

【0065】この発明の組成物を床材用樹脂組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、床材用樹脂組成物に用いられる従来公知の化合物を総て用いることができる。たとえば、硬化剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネートなどである。硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系硬化剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコール、1, 4-ジハイドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、アミン系硬化剤としては、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニル、1, 5-ナフチレンジアミン、トリス(4-アミノフェニル)メタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシカルボニルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルジチオエタン、メチレンジアニリンNaCl錯体、4, 4'-メチレンビス-o-クロロアニリン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ジ(メチルチオ)トリレンジアミン、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバマートなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG)、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、液状ポリブタジエン、ポリオレフィンポリオール、ポリカーボネートジオール、ヒマシ油等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシア

(13)

特開平5-262808

23

ネット、1, 4-フェニレンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロキサン、トリフェニルメタントリイソシアネート等の1種もしくは2種以上が用いられる。必要ならば、溶媒を使用しても良い。例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用いることができる。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、可塑剤、粘着性付与剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などを使用することができる。

【0066】上記床材用樹脂組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、船舶や建物等の床材、塗膜防水剤、シート防水剤、吹き付け防水剤、シーリング材、人工芝などの接着剤、道路舗装用アスファルト改質剤、テニスコート・陸上競技場の弾性舗装材、塗り床材コンクリート保護材等が挙げられる。この発明の組成物をウレタンフォーム組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量(重量平均分子量)は、1000~1000000であることが好ましい。

【0067】この発明の組成物をウレタンフォーム組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類(この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体以外の、低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類等)、ポリイソシアネート(例えば、TDI、MDI等)、触媒(例えば、アミン系、錫系等)、水、界面活性剤(例えば、シリコン系、非イオン系、イオン系等)、添加剤(例えば、難燃剤、抗微生物剤、着色剤、充填剤、安定剤等)、発泡助剤(例えば、ハロゲン化炭化水素など)などが含まれていてもよい。

【0068】この発明の組成物をシーリング材組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量(重量平均分子量)は、1000~1000000であることが好ましい。この発明の組成物をシーリング材組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類(この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体以外の高

24

分子量ポリオール類等)、ポリイソシアネート(例えば、TDI、MDI等)、触媒(例えば、アミン系、錫系、鉛系等)、無機充填剤(例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、カーボンブラック、チタンホワイト等)、可塑剤(例えば、フタル酸ジオクチル(DOPとも言う)、フタル酸ジイソデシル(DIDPとも言う)、アジピン酸ジオクチル(DOAとも言う)等)、たれ止め剤(例えば、コロイド状シリカ、水添ひまし油、有機ペントナイト、表面処理炭酸カルシウムなど)、老化防止剤(例えば、ヒンダートフェノール類、ベンゾトリアゾール、ヒンダートアミン類等)、発泡抑制剤(例えば、脱水剤、炭酸ガス吸収剤等)などが含まれていてもよい。

【0069】なお、この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体の水酸基を、ヒドロキシシリル基やアルコキシシリル基、メルカプト基に変換した重合体をシーリング材組成物の必須成分として用いた場合、そのシーリング材組成物は、ウレタンとは異なる架橋システムを持つシーリング材組成物となる。次に、この発明にかかる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体について説明する。

【0070】この両末端に重合性不飽和基を有する重合体を合成する際、両末端に水酸基を有する重合体と反応させる、水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を1分子中に併せて有する化合物(h)としては、特に限定はされないが、例えば、イソシアネート基、カルボキシ基、メチロール化されたトリアジン環などを有するビニル系単量体などが挙げられる。より具体的には、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、イソプロペニルジメチルベンジルイソシアネート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸およびこれらのカルボキシ基のハロゲン化物、ビニルグアナミンのメチロール化物等が挙げられる。

【0071】また、この反応の際に、溶媒や従来公知の触媒を用いるのは自由である。この触媒の例としては、化合物(h)の有する官能基がイソシアネート基である場合には、トリエチルアミンなどの3級アミン類、ジブチルすずジラウレートなどのすず化合物類などが、前記官能基がカルボキシ基または酸無水物基である場合には、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン化合物、硫酸などの無機酸、および、酢酸ナトリウムなどの有機酸アルカリ金属塩などが、前記官能基がトリアジン環のメチロール化物である場合には、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類および他の弱酸などがそれぞれ挙げられる。

【0072】前記両末端に重合性不飽和基を有する重合体を樹脂組成物の必須成分として用いる場合、この樹脂組成物に含まれるその他の成分としては、たとえば、1

(14)

特開平5-262808

25

分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体などが挙げられる。このビニル系単量体としては、特に制限はなく、従来公知のものを問題なく用いることができる。例えば、ビニル系単量体(b)の例として前述したものなどを挙げることができる。この樹脂組成物中には、必要に応じて、従来公知の重合開始剤が含まれていてもよい。また、重合を開始するエネルギー源としては、特に限定はされないが、例えば、光、EB、UV、放射線、熱などを用いることができる。

【0073】両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体とを必須成分として含む樹脂組成物の例としては、以下に詳しく述べるゲルコート樹脂組成物、人工大理石用樹脂組成物などが挙げられる。

【0074】上記ゲルコート樹脂組成物は、必要に応じて、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体(i)をも含んでいてもよい。この多官能ビニル系単量体(i)としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の組合せで用いることができる。

【0075】前記ゲルコート樹脂組成物に含まれる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、ビニル系単量体との重量比(両末端に重合性不飽和基を有する重合体/ビニル系単量体)は、特に制限はされないが、10/90~60/40が好ましく、20/80~50/50がより好ましい。この比が10/90より小さくなると、ゲルコート樹脂層の反応収縮が大きすぎるため、収縮ひずみが大きくなり、良好なコート表面が得られにくくなるからである。また、その比が60/40より大きくなると、ゲルコート樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、作業性が極端に落ちることが起こりやすいからである。

【0076】ゲルコート層の表面硬度を得るためには、本用途に用いられる両末端に重合性不飽和基を有する重合体のTgおよびビニル系単量体のTgは、いずれも20℃以上であることが好ましい。また、表面硬度を得るために架橋密度を上げる必要がある場合には、両末端に重合性不飽和基を有する重合体中に、水酸基を有するビニル系単量体を共重合したり、多官能ビニル系単量体(i)を、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1

26

分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)の合計量に対して50重量%以下の割合で用いたりすることが好ましい。

【0077】前記ゲルコート樹脂組成物には、必要に応じて、ハイドロキノン、カテコール、2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール等の重合禁止剤が加えられ、前記の開始剤(c)で例示したような開始剤、特に有機過酸化物開始剤などによって硬化させられる。この際には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸鉄などの各種還元性金属塩、アミン類やメルカプタン類の様な還元性化合物などの硬化促進剤を併用してもよい。

【0078】前記ゲルコート樹脂組成物には、また、必要に応じて、染料、可塑剤、紫外線吸収剤などの他、シリカ、アスベスト粉、水素化ヒマシ油、脂肪酸アミド等の従来公知の撹拌剤、充填剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤を配合することができる。前記人工大理石用樹脂組成物には、必要に応じて、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体(i)や、充填剤、硬化剤、熱可塑性ポリマーなどの添加剤などを添加することは自由である。

【0079】人工大理石用樹脂組成物に必要なに応じて添加される多官能ビニル系単量体(i)としては、特に限定はされないが、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート類、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどが例として挙げられる。多官能ビニル系単量体(i)の添加量は、特に限定されないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)の合計量に対して40重量%以下が好ましい。多官能ビニル系単量体(i)の添加量が40重量%を超えると、得られる人工大理石が硬くてもろいものとなり望ましくないからである。

【0080】人工大理石用樹脂組成物に必要なに応じて添加される充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、石英、アルミナ、ジルコニア、ガラスパウダー、ガラス繊維、大理石、石灰岩、輝石、角閃石、砂岩、花こう岩、玄武岩などの天然碎石、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化型アクリル樹脂およびメラミン樹脂などの合成樹脂の破砕物などが挙げられる。充填剤の添加量は、特に限定されないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体

(15)

特開平5-262808

27

(i) の合計量に対して100~800重量%が好ましい。この添加量が100重量%未満であると、耐熱性や難燃性が不十分となる場合があり、また、800重量%を超えると、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)への充填材の分散性が不十分となったり、成型硬化時の流動性が損なわれて均一な人工大理石が得られなかったりすることがある。

【0081】人工大理石用樹脂組成物に必要に応じて添加される硬化剤としては、特に限定はされないが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート等が挙げられる。中でもプレス成形用として好ましいのは、クラックを生じずに透明性の良い硬化物を与える、中・高温硬化剤の*t*-ブチルパーオキシオクトエートやベンゾイルパーオキシドである。また、中・低温硬化剤は、単独もしくは硬化促進剤と組み合わせて有機アミンや多価金属の塩類とともに用いられるが、注型用として好ましいのは、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(パーカドックスPX-16、日本化薬(株)製)である。

【0082】人工大理石用樹脂組成物に必要に応じて添加される熱可塑性ポリマーとしては、特に限定はされないが、例えば、ポリメタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル系ポリマー、(メタ)アクリレートスチレン共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル等の従来公知の低収縮化用ポリマーを単独もしくは併用して用いられる。ただし、低収縮化用の熱可塑性ポリマーを多量に配合すると、混練時の粘度上昇を招いて高充填剤含量の注型用配合物が得難くなったり、製品の透明性や耐熱性の点で劣ったものしか得られなくなったりすることがある。したがって、低収縮化用の熱可塑性ポリマーは、できるだけ少量用いるのがよく、特に限定はされないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)の合計量に対して、100重量%以下の範囲で使用することが好ましい。

【0083】次に、この発明にかかる、両末端にカルボキシル基を有する重合体について説明する。この両末端にカルボキシル基を有する重合体を合成する際、両末端に水酸基を有する重合体と反応させる、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基を1分子中に併せて有する化合物(j)としては、特に限定はされないが、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ア

28

ゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの2塩基酸、クロロ酢酸、プロモ酢酸などのハロゲン置換カルボン酸などが挙げられる。このように、化合物(j)の有する、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基とは、2つのカルボキシル基であってもよいし、ハロゲン基等のカルボキシル基以外の官能基とカルボキシル基の組み合わせであってもよいのである。化合物(j)の代わりに酸無水物を用いてもよいし、あるいは、化合物(j)と酸無水物を併用してもよい。酸無水物も、特に限定はされず、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

【0084】両末端に水酸基を有する重合体と化合物(j)および/または酸無水物との反応の際に、溶媒や従来公知の触媒を用いるのは自由である。この触媒の例としては、化合物(j)の有する、水酸基と反応可能な官能基がカルボキシル基である場合には、硫酸、塩酸などの無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの3級アミン化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの有機酸塩などが、ハロゲン基の場合には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミン化合物などがそれぞれ挙げられる。

【0085】化合物(j)の有する、水酸基と反応可能な官能基がカルボキシル基である場合(たとえば、化合物(j)が2塩基酸である場合)の反応温度は、特に限定はされないが、60~100℃が好ましい。60℃未満の場合は、反応速度が遅く、最終的な変換率も低い。また、100℃を超えると、2塩基酸の反応速度は高くなるが、ジエステルの生成量が増加し、反応後の分子量が増加するなどの問題が生じる。

【0086】次に、この発明にかかる両末端にカルボキシル基を有する重合体と、カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(k)とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物について説明する。両末端にカルボキシル基を有する重合体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この樹脂組成物に含まれる、両末端にカルボキシル基を有する重合体と化合物(k)との重量比(両末端にカルボキシル基を有する重合体/化合物(k))は、特に限定はされないが、99.99/0.01~40/60であることが好ましく、99.9/0.1~60/40であることがより好ましい。

【0087】カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(k)としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物、1分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合

29

物、1分子中に2個以上のハロゲン基を有する化合物、1分子中に2個以上のオキサゾリン基を有する化合物、1分子中に2個以上のアジリジン基を有する化合物、1分子中に2個以上のエステル基を有する化合物、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物などが挙げられる。

【0088】前記両末端にカルボキシル基を有する重合体は、エポキシ樹脂組成物の必須成分として用いてもよい。このようなエポキシ樹脂組成物中に含まれるその他の必須成分であるエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂であれば、特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化ビスフェノールAなどのフェノール類のグリシジルエーテル；ブタノール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類のグリシジルエーテル；ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などの酸のグリシジレステル類などを挙げることができる。これらは、単独で使用する他、2種類以上を併用しても構わない。

【0089】上記エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、顔料、硬化剤などの添加剤を添加することは自由である。充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、カオリン、酸化チタン、石英、石英ガラス、アルミナ、ジルコニア、ガラスパウダー、ガラス繊維、大理石、石灰岩、輝石、角閃石、砂岩、花こう岩、玄武岩などの天然砕石、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化型アクリル樹脂およびメラミン樹脂などの合成樹脂の破砕物などが挙げられる。硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの直鎖状脂肪族アミン類；アミン価の異なる各種ポリアミド類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンなどの脂環族アミン類；m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン類；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物などの酸無水物類；フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール性水酸基含有化合物類；ポリメルカプタン類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのアニオン重合触媒類；BF₃；モノエチルアミン錯体などのカチオン重合触媒類；ジシアンジアミド、アミンアダクト、ヒド

(16)

特開平5-262808

30

ラジド、アミドアミン、ブロックイソシアネート、カルバミン酸塩、ケチミン、芳香族ジアゾニウム塩などに代表される潜在性硬化剤類などが挙げられ、それらの1種もしくは2種以上を使用することが出来る。

【0090】次に、この発明のポリウレタンについて説明する。

【0091】このポリウレタンを合成する際に用いられる1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能性イソシアネート化合物（e）は、前述した通りである。両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分（1）としては、両末端に水酸基を有する重合体以外に、ポリオールであれば特に限定はされないが、必要により、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの低分子量ポリオールやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエーテルポリオール、前記の低分子ポリオールとフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの多官能カルボン酸より合成したポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ブタジエンおよびブタジエン/アクリロニトリル共重合体主鎖よりなるジエン系ポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリマーポリオール、アクリルポリオールなどの高分子ポリオールなどから選ばれた1種または2種以上のポリオール類を組合せて用いることができる。

【0092】また、この合成の際には、ポリオール成分（1）と、多官能イソシアネート化合物（e）との全量を1段階で反応させてもよいし、あるいは、1段階目でポリオール成分（1）中の特定成分と、多官能性イソシアネート化合物（e）とを反応させて、まず、両末端にイソシアネート基を有するポリマー（オリゴマー）を合成した後、次の段階で、このポリマー（オリゴマー）をさらに他の（もしくは同じ）ポリオール成分と反応させ、これを繰り返すことにより、ポリウレタンを合成する多段階反応を用いてもよい。ただし、多段階反応の場合には、途中で反応後残存したイソシアネート化合物を系外に取り除く必要がある場合がある。

【0093】ポリオール成分（1）として多種のポリオールを用い、ABA、(AB)₂、ABCBAなどのシーケンスが制御されたブロック構造のポリウレタンを合成したい場合には、前記の多段階反応を用いることが好ましい。上記のように、両末端に水酸基を有する重合体は、各種ブロックポリマーを作るための原料として大変有用である。

【0094】また、この際、両末端にのみ水酸基を有す

(17)

特開平5-262808

31

る重合体を用い、多官能イソシアネート化合物(e)として1分子中にイソシアネート基を2個のみ有する化合物のみを用いた場合には、ほとんど熱可塑性ポリマーのみが得られるが、両末端に水酸基を有する重合体として、両末端以外にも水酸基を有する重合体を用いたり、多官能性イソシアネート化合物(e)として、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いた場合には、反応条件により、枝別れた熱可塑性ポリウレタンと熱硬化性ポリウレタンの両方が得られる場合がある。

【0095】この発明のポリウレタンを合成する際の、両末端に水酸基を有する重合体と、多官能性イソシアネート化合物(e)との使用量の比については、特に限定はされない。たとえば、前述の多段階反応の場合には、化合物(e)中のイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル比(NCO/OH)は、1より高ければ問題はないが、この段階での分子量増大を防ぎ、明確なブロック構造を有するポリウレタンを合成するためには、1、2~2、0が好ましく、1、5~2、0がより好ましい。また、1段階反応の場合の多官能性イソシアネート化合物(e)中のイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル比(NCO/OH)は、0、5~1、5であることが好ましく、0、8~1、2であることがより好ましい。

【0096】この発明のポリウレタンを合成の際には、ウレタン化反応促進のために、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いたりすることは自由である。次に、この発明のポリエステルについて説明する。このポリエステルを合成する際に用いられる、両末端に水酸基を有する重合体を必須成分とするポリオール成分(1)は、上記のポリウレタンのところで説明したものと同じである。また、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)も、前述のものと同じである。

【0097】また、この合成の際には、ポリオール成分(1)、および、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)の全量を1段階で反応させてもよいし、また、1段階目でポリオール成分(1)中の特定のポリオールと、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)とを反応させて、まず、両末端にカルボキシル基を有するポリマー(オリゴマー)を合成した後、次の段階でこのポリマー(オリゴマー)をさらに他の(もしくは同じ)ポリオール成分と反応させ、これを繰り返すことにより、ポリエステルを合成する多段階反応を用いてもよい。ただし、多段階反応の場合には、途中で反応後残存したカルボキシル基含有化合物を系外に取り除く必要がある場合がある。

【0098】ポリオール成分(1)として多種のポリオールを用い、ABA、(AB)、ABCBAなどのシ

32

ーケンス制御されたブロック構造のポリエステルを合成したい場合には、前記の多段階反応を用いることが好ましい。上記のように、両末端に水酸基を有する重合体は、各種ブロックポリマーを作るための原料として大変有用である。

【0099】また、この発明のポリエステルの合成の際には、エステル化反応促進のために硫酸などの無機酸などの公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いたりすることは自由である。

10 【0100】この発明のポリウレタンおよびポリエステルの熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、これらのポリウレタンおよびポリエステルが熱可塑性であることが必要である。そのため、これらのポリウレタンおよびポリエステルの合成の際、多官能イソシアネート化合物(e)および1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)の主成分には、2官能イソシアネートおよび2官能性カルボン酸を用いることが好ましく、また、ポリオール成分(1)の主成分としても2官能ポリオールを用いることが好ましい。

20 【0101】また、熱可塑性エラストマーとしての性能を十分発揮するためには、ハードセグメントとソフトセグメントが規則的に配列したブロック構造が必要であるので、上記の多段階反応で合成する方が好ましい。この発明の熱可塑性エラストマーには、実用性を損なわない範囲で以下の添加物を添加してもよい。すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等の無機充填剤、リン酸エステルなどの難燃剤、ベンゾフェノン類などの紫外線吸収剤、ブチルヒドロキシトルエンなどヒンダードフェノール系の酸化防止剤、高結晶化したポリエチレンテレフタレートなどの結晶化促進剤などが挙げられる。

30 【0102】この発明のポリウレタンまたはポリエステルの成型材料として用いる場合、成型材料中には、必要に応じて、他の成分として、従来の成型材料に含まれているようなガラス繊維、パルプ等の充填材、離型材、炭酸カルシウム、酸化チタン等の顔料、紫外線吸収材、酸化防止材等が含まれていてもよい。成型方法としては、従来公知のどの成型方法を用いてもよい。成型物の形状については、フィルム状、シート状等、種々の形に成型することができる。

40 【0103】次に、この発明にかかる、両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むブロックポリマーについて説明する。このブロックポリマーを得る方法としては、特に限定はされないが、たとえば、下記①~④の4つの方法等が挙げられる。

① この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分(1)として2種以上のポリオールを用い、これらと、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する

(18)

特開平5-262808

33

化合物とを反応させる方法。

【0104】② この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基を1分子中に1個のみ有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物とを反応させる方法。

③ この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に1個または2個以上有する重合体とを反応させる方法。

【0105】④ この発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を開始剤として用い、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの1種または2種以上を開環重合することにより、ABA型のブロックポリマーを得る方法。

前記①、②および③の方法において、水酸基と反応可能な官能基としては、特に限定はされないが、たとえば、イソシアネート基、カルボキシル基、トリアジン環、メチロール化トリアジン環、酸無水物、アズラクトン環、シラノール基、カーボネート基、エポキシ基、酸ハライド基などが挙げられる。

【0106】また、前記①、②および③の方法における反応の手法としては、特に限定はされないが、たとえば、前述のポリウレタンおよびポリエステルの説明において述べた、1段で反応させる方法および多段反応法のいずれも用いることができる。この発明のブロックポリマーの用途については、特に限定はされないが、たとえば、界面活性剤、相溶剤、トナー用樹脂、ホットメルト接着剤、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、樹脂改質剤、粘着剤、分散剤、耐熱性透明樹脂、耐衝撃性透明樹脂、人工皮革、合成皮革、セメント減水剤等である。

【0107】この発明のブロックポリマーの構造は、特に限定はされないが、各々の用途に応じて自ずと決まってくる。たとえば、界面活性剤用途を例にして説明すると、ブロックポリマーを構成する2種類以上のセグメントは、親水性セグメントと疎水性セグメントとからなるものであることが望ましい。また、熱可塑性エラストマー用途を例にして説明すると、ブロックポリマーを構成する2種類以上のセグメントは、ガラス転移温度がお互いに10℃以上異なっているものであることが望ましい。

【0108】

【作用】この発明の製造方法では、重合中の重合容器内の化合物(a)とラジカル重合開始剤(c)とのモル比((a)/(c))を、常に50以上に維持することにより、片末端もしくは両末端とも全く水酸基の入っていない重合体の副生を抑えている。すなわち、重合中重合容器内の化合物(a)とラジカル重合開始剤(c)とのモル比が50未満になると、ラジカル重合開始剤(c)

34

から発生したラジカルが化合物(a)へ十分連鎖移動しきれずに重合が開始し、片末端もしくは両末端とも全く水酸基の入っていない重合体の副生が無視できなくなる。前記モル比が50以上であれば、前記のような重合体の副生は実用上、問題ない程度に減少するからである。また、前記モル比が60以上になれば、前記のような重合体の副生はほとんど無視できる程度に減少するのでより好ましく、また、前記モル比が100以上であれば、前記のような重合体の副生は全く無視できる程度に減少するので最も好ましい。

【0109】この発明の製造方法では、重合過程においては、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分を実質的に用いないようにしている。具体的には、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分が、全体の10重量%以下程度になるようにしている。このようにすることにより良好な結果が得られた理由の1つには以下のようなことが挙げられる。すなわち、もしも、重合過程において、化合物(a)、重合成単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分(たとえば、溶剤)が全体の10重量%より多く存在すると、この成分への連鎖移動などの副反応が増加して、片末端もしくは両末端とも全く水酸基の入っていない重合体が副生し、その結果、末端水酸基数の値が低下するものと考えられる。しかし、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外の成分を全体の10重量%以下程度になるようにすることにより良好な結果が得られる理由は、ビニル系単量体および生成重合体の連鎖移動定数からだけでは考えられず、詳細についてはまだ不明な点が多く残されている。

【0110】この発明の製造方法の重合過程の中で、特にバッチ式の重合においては、重合容器に化合物(a)の必要量の少なくとも一部を予め仕込んでおき、そこへビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)を供給するようにすることが好ましい。このようにすることにより良好な結果が得られた理由の1つには、以下のことが挙げられる。すなわち、化合物(a)の必要量の少なくとも一部を初期仕込みしておいて重合を行うこととすれば、重合中、ラジカル重合開始剤(c)に比べて化合物(a)が常に大過剰に存在することとなり、そのため、ラジカル重合開始剤(c)から生成したラジカルがビニル系単量体に直接付加することがなく、化合物(a)へすみやかに連鎖移動し、重合体末端に水酸基が容易に導入されることとなると考えられる。

【0111】この発明の製造方法により得られる、両末端に水酸基を有する重合体は、その主鎖を構成するビニル系単量体(b)の種類を任意に選択することにより、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、この両末端に水酸基を有する重合体を含む組成物から誘導されるポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂

35

脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマーなどが有する、非常に伸びがあり（曲げ加工性がよく）かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料、弾性壁材、床材、塗膜防水材、粘着剤、粘着性付与剤、接着剤、バインダー、シーリング材、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料、熱硬化エラストマー、熱可塑性エラストマー、各種成型材料、マイクロセルラー、人工皮革、合成皮革、弾性繊維、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として、非常に有用である。

【0112】前記両末端に水酸基を有する重合体は、両末端の水酸基を適当な方法により反応させることにより、他の官能基（例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、アミノ基、カルボキシル基、アセチレン基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など）を両末端に有する重合体へ容易に変換させることが可能である。これらの重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシル基を有する重合体は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤などとして大変有効である。また、末端水酸基にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを複数個付加することにより、界面活性剤などの原料となる。

【0113】前記両末端に水酸基を有する重合体および多官能イソシアネート化合物（e）を必須として含む組成物、ならびに、前記両末端に水酸基を有する重合体およびアミノプラスチック樹脂（f）を必須として含む組成物を、それぞれ塗料として用いた場合、柔軟かつ強靱であるばかりでなく、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性、硬度などの非常にすぐれた塗膜を得ることができる。

【0114】前記両末端に水酸基を有する重合体および多官能イソシアネート化合物（e）を必須として含む組成物をシーリング材として用いた場合、非常に柔軟かつ強靱で、耐候性、耐水性、耐薬品性にすぐれたシーリング材を得ることができる。

【0115】前記両末端に水酸基を有する重合体および多官能イソシアネート化合物（e）を必須として含む組成物をウレタンフォーム用途および熱硬化性ポリウレタンエラストマー用途に用いた場合、柔軟性、耐候性、耐水性、耐薬品性にすぐれたウレタンフォームおよびエラストマーを得ることができる。

【0116】前記両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物（h）と反応

(19)

特開平5-262808

36

させて得られる両末端に重合性不飽和基を有する重合体に加えて、重合性不飽和基を有する重合性単量体を必須成分として含む組成物をゲルコート樹脂組成物用途に用いた場合、ゲルコート層成型時の反応収縮が小さく、ゲルコート樹脂組成物の作業時の粘度が低く、ゲルコート作業性がよく、また硬度が大きく、強靱で耐候性のよいゲルコート層が得られる。

【0117】前記両末端に水酸基を有する重合体と多官能イソシアネート化合物（e）とを反応させて得られるポリウレタン、および、前記両末端に水酸基を有する重合体と1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）とを反応させて得られるポリエステルを、それぞれ熱可塑性エラストマーの必須成分として用いた場合、伸び、耐油性、耐水性、耐候性、耐薬品性および低温特性にすぐれた熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0118】両末端に水酸基を有する重合体と多官能イソシアネート化合物（e）とを反応させて得られるポリウレタン、および、前記両末端に水酸基を有する重合体と1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）とを反応させて得られるポリエステルを、それぞれ成型材料の必須成分として用いた場合、加工性、耐加水分解性、耐候性、耐薬品性および低温特性にすぐれた成型材料を得ることができる。

【0119】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。また、下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

一実施例1-

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、2-ヒドロキシエチルジスルフィド（化合物（a））15.3部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら100℃に加熱した。そこへ、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル（以下、これを「AIBN」と略す。）（ラジカル重合開始剤（c））1.64部をアクリル酸ブチル（ビニル系単量体（b））6.4部に溶解させたものを30分かけて滴下した。滴下中は重合温度を105±5℃に保持した。なお、滴下終了時のフラスコ中の化合物（a）と開始剤（c）のモル比（=（a）／（c））は、100であった。

【0120】滴下終了後、同温度でさらに30分攪拌を続けて重合を完了させ、重合体〔1〕の分散液を得た。この分散液の固形分濃度から計算した重合率は96%であった。続いて、この分散液を分液ロートに移し、トルエン100部を添加し、よく振り混ぜた後、しばらく静置し、2相分離した下層（2-ヒドロキシエチルジスルフィド）を除去した。その後、トルエン層をイオン交換

(20)

特開平5-262808

37

水200部で3回洗浄を行った。そして、洗浄後のトルエン相に硫酸ナトリウム50部を添加し、トルエン相の脱水を行った後、エバポレーターでトルエン相のトルエンおよび残存モノマーを留去し、重合体〔1〕を精製した。

【0121】精製後の重合体〔1〕の数平均分子量(M_n)は、蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定した結果、3600であった。また、この重合体〔1〕の平均末端水酸基数(F_n(OH))は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した結果、2.0(モル/重合体1モル)であった。

【0122】-実施例2~10-

実施例1において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)の種類と使用量を下記表1~3に示した通りとし、化合物(a)を全量、フラスコ中へ初期仕込みし、その中へラジカル重合開始剤(c)をビニル系単量体(b)に溶かしたものを1時間かけて滴下し、滴下終了後同温度で1時間攪拌を続けて重合を終了する以外は実施例1と同様にして、重合体〔2〕~〔10〕を得た。

【0123】得られた重合体〔2〕~〔10〕について、数平均分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに、平均末端水酸基数(F_n(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表6に示した。

【0124】-実施例11-

実施例5において、重合初期にフラスコに化合物(a)として仕込んでおいた2,2'-ジチオグリコール酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステルの量を30部とし、その残りの240部を、開始剤(c)を溶解したビニル系単量体(b)とともに2時間かけて滴下するようにした以外は実施例5と同様にして、重合体〔11〕を得た。

【0125】得られた重合体〔11〕について、数平均分子量を、蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定するとともに、平均末端水酸基数(F_n(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表6に示した。

【0126】-実施例12-

実施例2において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)の種類と使用量、化合物(a)の初期仕込み量および重合温度を下記表3に示した通りとする以外は実施例2と同様にして、重合体〔12〕を得た。

38

【0127】得られた重合体〔12〕について、数平均分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに、平均末端水酸基数(F_n(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表6に示した。

【0128】-実施例13~15-

住友/スルザーのSMXタイプのエレメント(スルザー社製)および外部ジャケットを備えた反応管(内径42.7mm、長さ450mm、エレメント数12、SUSS304製、実質内容量190ml)を5本連結した管型反応器に、表3および4に示した比率で化合物(a)、ビニル系単量体(b)および開始剤(c)を混合したものを、プランジャーポンプを用いて32ml/分の流量で連続的に供給し、内温が表3および4に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。平均滞留時間は30分であった。次に実施例1と同様の精製方法により精製し重合体〔13〕~〔15〕を得た。

【0129】精製後の重合体〔13〕~〔15〕の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに平均末端水酸基数(F_n(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表6に示した。

【0130】-実施例16-

実施例13において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)、ラジカル重合開始剤(c)の種類、比率、重合温度を表4に示した通りとし、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)の30%量を3本目の反応管の直前よりプランジャーポンプにより6.4ml/分の流量で供給する以外、実施例13と同様にして重合体〔16〕を得た。

【0131】精製後の重合体〔16〕の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに平均末端水酸基数(F_n(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表6に示した。

【0132】-実施例17、18-

原料供給口、製品取り出し口以外に供給口と取り出し口の中間にもう一つの原料供給口も備えた外部ジャケット付2軸押し出し機(内径1インチ、L/D=48、バレル数8、スクリュースACM645製、シャフトSNCM439製、その他SACM645製)に、表4に示した比率の化合物(a)、ビニル系単量体(b)および開

39

始剤(c)を混合したものを、プランジャーポンプを用いて20ml/分の流量で連続的に供給し、定常状態での平均滞留時間が30分程度となるようにスクリュウの形状、回転数を決め、内温が表4に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。

【0133】精製後の重合体〔17〕、〔18〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに平均末端水酸基数(Fn(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに表7に示した。

【0134】-実施例19-

実施例17において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)、ラジカル重合開始剤(c)の種類、比率、重合温度を表4に示した通りとし、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)の50%量を押出し機中央の原料供給口よりプランジャーポンプによりml/分の流量で連続的に供給する以外、実施例17と同様にして重合体〔19〕を得た。

【0135】精製後の重合体〔19〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに平均末端水酸基数(Fn(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに下記表7に示した。

【0136】-実施例20~22-

原料供給口、製品取り出し口を備えた外部ジャケット付KRCニーダー(内径2インチ、L/D=13.2、有効内容積1.2L、(株)栗本鉄工所製)に、表5に示した比率の化合物(a)、ビニル系単量体(b)および開始剤(c)を混合したものを、プランジャーポンプを用いて20ml/分の流量で連続的に供給し、パドル回転数20rpmとし、定常状態での平均滞留時間が30分で、内温が表5に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。

【0137】精製後の重合体〔20〕~〔22〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに平均末端水酸基数(Fn(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに表7に示した。

【0138】-実施例23-

実施例7において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)および開始剤(c)以外の成分としてジオキサン

(21)

特開平5-262808

40

20部(全体の3重量%)を化合物(a)とともにフラスコ内に初期仕込みしておくようにした以外は実施例7と同様にして、重合体〔23〕を得た。

【0139】精製後の重合体〔23〕の数平均分子量(Mn)を蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定するとともに、平均末端水酸基数(Fn(OH))を、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに表7に示した。

【0140】-比較例1-

実施例1において、AIBNの量を4.1部(仕込み組成での化合物(a)/開始剤(c)=40(モル比))とした以外は実施例1と同様にして、比較用重合体(1)を得た。

【0141】なお、液体クロマトグラフにより測定した2-ヒドロキシエチルジスルフィドの残存率と本比較例の重合温度でのAIBNの分解速度から計算したAIBNの残存率より、重合初期にはフラスコ中の化合物(a)と開始剤(c)のモル比(=(a)/(c))が、50を下回ることが確認された。得られた比較用重合体(1)の数平均分子量および平均末端水酸基数(Fn(OH))を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量2300、平均末端水酸基数(Fn(OH))1.2という結果が得られた。

【0142】-比較例2-

実施例14において、AIBNの量を32.8部(化合物(a)/開始剤(c)=5(モル比))とした以外は実施例14と同様にして、比較用重合体(2)を得た。なお、液体クロマトグラフにより測定した2-ヒドロキシエチルジスルフィドの残存率と本比較例の重合温度でのAIBNの分解速度から計算したAIBNの残存率より、重合中ほとんど全体を通して、フラスコ中の化合物(a)と開始剤(c)のモル比(=(a)/(c))が、50を大きく下回ることが確認された。

【0143】得られた比較用重合体(2)の数平均分子量および平均末端水酸基数(Fn(OH))を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量2000、平均末端水酸基数(Fn(OH))0.8という結果が得られた。

-比較例3-

実施例18において、AIBNの量を32.8部(化合物(a)/開始剤(c)=5(モル比))とした以外は実施例18と同様にして、比較用重合体(3)を得た。

【0144】なお、液体クロマトグラフにより測定した2-ヒドロキシエチルジスルフィドの残存率と本比較例の重合温度でのAIBNの分解速度から計算したAIBNの残存率より、重合中ほとんど全体を通して、フラスコ中の化合物(a)と開始剤(c)のモル比(=(a)/(c))が、50を大きく下回ることが確認された。

(22)

特開平5-262808

41

【0145】得られた比較用重合体(3)の数平均分子量および平均末端水酸基数($F_n(OH)$)を実施例1と同様に求めたところ、数平均分子量2400、平均末端水酸基数($F_n(OH)$)0.7という結果が得られた。

—比較例4—

実施例1において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外に溶媒としてジオキサン100部を、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)とともにフラスコ中に初期仕込みする以外は実施例1と同様に、比較用重合体(4)を得た。

【0146】得られた比較用重合体(4)の数平均分子量および平均末端水酸基数($F_n(OH)$)を実施例1と同様に求めたところ、数平均分子量2200、平均末端水酸基数($F_n(OH)$)1.0という結果が得られた。

—比較例5—

実施例14において、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)以外に溶媒としてジオキサン100部を、化合物(a)、ビニル系単量体(b)およびラジカル重合開始剤(c)とともに一括混合したものを反応器に連続的に供給する以外は実施例14と同様に、比較用重合体(5)を得た。

【0147】得られた比較用重合体(5)の数平均分子量および平均末端水酸基数($F_n(OH)$)を実施例1と同様に求めたところ、数平均分子量4800、平均末端水酸基数($F_n(OH)$)1.1という結果が得られた。

—実施例24—

実施例1において、2-ヒドロキシエチルジスルフィドおよびAIBNの量をそれぞれ19.2部および0.1部とする(化合物(a)/ビニル系単量体(b)=0.3(wt比))以外は実施例1と同様に、重合体[24]を得た。

【0148】得られた重合体[24]の数平均分子量および平均末端水酸基数($F_n(OH)$)を実施例1と同様に求めたところ、数平均分子量23000、平均末端水酸基数($F_n(OH)$)1.3という結果が得られた。

—実施例25—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、実施例1で得られた重合体[1]100部、ヘキサメチレンジイソシアネート8.8部($NC/OH=1.05$ (モル比))、トルエン200部およびジブチルすずジラウレート0.1部を仕込み、80℃で5時間攪拌を続けて反応を完了し、ポリウレタン[25]のトルエン溶液を得た。

【0149】このポリウレタン[25]の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を

42

用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ58000であった。

—実施例26—

実施例25において、重合体[1]100部のかわりに、重合体[1]65部および実施例2で得られた重合体[2]35部を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートの量を8.5部とする以外は実施例25と同様の操作を行い、ポリウレタン[26]のトルエン溶液を得た。

【0150】このポリウレタン[26]の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ48000であった。

—実施例27—

実施例25において、重合体[1]100部のかわりに、重合体[1]50部および実施例2で得られた重合体[2]50部を用いる以外は実施例25と同様の操作を行い、ポリウレタン[27]のトルエン溶液を得た。

【0151】このポリウレタン[27]の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ28000であった。

—実施例28—

実施例27において、重合体[2]50部のかわりに、実施例3で得られた重合体[3]37部を用いる以外は実施例27と同様の操作を行い、ポリウレタン[28]のトルエン溶液を得た。

【0152】このポリウレタン[28]の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ31000であった。

—実施例29—

実施例25において、重合体[1]100部のかわりに、重合体[1]70部および1,4-ブタンジオール0.51部を用いる以外は実施例25と同様の操作を行い、ポリウレタン[29]のトルエン溶液を得た。

【0153】このポリウレタン[29]の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ41000であった。

—実施例30—

攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたフラスコに、メチルエチルケトン100部、ヘキサメチレンジイソシアネート2.0部を仕込み、還流がかかる温度(約80℃)まで昇温した後、そこへバイロンGK130(ポリエステルジオール、東洋紡績(株)製、 $M_n=6000$)60部およびジブチルすずジラウレート0.1部をメチルエチルケトン200部に溶解させたものを1時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌を続けて反応を完了し、両末端にイソシアネート基を有するポリエステルメチルエチルケトン

(23)

特開平5-262808

43

溶液を得た。

【0154】次に、実施例2で得られた重合体〔2〕2部およびジブチルすずジラウレート0.1部をメチルエチルケトン100部に溶かした溶液をこのフラスコへ1時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌を続けて反応を完了し、ポリウレタン〔30〕のメチルエチルケトン溶液を得た。このポリウレタン〔30〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ12000であった。

【0155】この数平均分子量から考えて、本発明の重合体〔2〕をA成分、パイロンGK130をB成分とする、ABA型のセグメントブロック型ポリウレタンが生成したものと考えられる。

—実施例31—

攪拌機、窒素導入口、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたフラスコに、トルエン100部、ヘキサメチレンジイソシアネート3.5部を仕込み、80℃まで昇温した後、そこへ実施例2で得られた重合体〔2〕46部およびジブチルすずジラウレート0.1部をトルエン100部に溶解させたものを1時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌を続けて反応を完了し、両末端にイソシアネート基を有するポリマーのトルエン溶液を得た。

【0156】次に、実施例1で得られた重合体〔1〕40部およびジブチルすずジラウレート0.1部をトルエン100部に溶かした溶液をこのフラスコへ1時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌を続けて反応を完了し、ポリウレタン〔31〕のトルエン溶液を得た。このポリウレタン〔31〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ38000であった。

【0157】—実施例32—

攪拌機、温度計、共沸脱水管、還流冷却器を備えたフラスコに、実施例1で得られた重合体〔1〕100部、無水フタル酸7.4部、キシレン5部を仕込み、十分に攪拌を行い、共沸脱水管から脱水しながらまず100℃で2時間、ついで160℃で2時間、最後に220℃で1時間反応を行い、ポリエステル〔32〕を得た。

【0158】このポリエステル〔32〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ32000であった。

—実施例33—

実施例32において、重合体〔1〕100部のかわりに、重合体〔1〕65部および実施例2で得られた重合体〔2〕35部を用い、無水フタル酸の量を7.1部とする以外は実施例32と同様の操作を行い、ポリエステル〔33〕を得た。

44

【0159】このポリエステル〔33〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ30000であった。

—実施例34—

実施例32において、重合体〔1〕100部のかわりに、重合体〔1〕50部および実施例2で得られた重合体〔2〕50部を用いる以外は実施例22と同様の操作を行い、ポリエステル〔34〕を得た。

10 【0160】このポリエステル〔34〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ28000であった。

—実施例35—

実施例32において、重合体〔1〕100部のかわりに、重合体〔1〕65部および1,4-ブタンジオール1.6部を用いる以外は実施例32と同様の操作を行い、ポリエステル〔35〕を得た。

20 【0161】このポリエステル〔35〕の数平均分子量(Mn)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ35000であった。

—実施例36—

30 アクリルプライマー用樹脂(組成(wt%):アクリル酸エチル/スチレン/アクリル酸ブチル/メタクリル酸/アクリル酸2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸メチル=35/35/12/8/6/3、数平均分子量15000、水酸基価36、酸価50)100部に対してアルキルエーテルアミノホルムアルデヒド樹脂としてサイメル325(三井サイアミド(株)製)30部、硬化促進剤としてパラトルエンスルホン酸0.25部、防錆顔料としてジンクロメート30部、溶剤としてシクロヘキサノン400部、酸価チタン50部をよく攪拌混合したものを、あらかじめクロメート処理した0.5mm厚の亜鉛めっき鋼板に乾燥膜厚が5μになるようにバーコーターで塗布し、220℃で1分焼き付けた。

40 【0162】ついで、冷却後そのプライマー塗膜上に実施例12で得られた重合体〔12〕100部、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂としてサイメル325(三井サイアミド(株)製)30部、硬化促進剤としてパラトルエンスルホン酸0.25部、酸化チタン125部、レベリング剤MKコンク(共栄社油脂化学工業(株)製)0.5部、シクロヘキサノン400部をペイントシェーカーでよく攪拌混合したものを、乾燥膜厚が25μになるようにバーコーターで塗布し、70℃で10分セッティングした後に、235℃で60秒焼き付けて塗装鋼板を作成した。そして、本塗膜について、下記(1)の方法によりコインスクラッチ性を評価した。

50 【0163】また、該アクリルプライマー用樹脂を用い

(24)

特開平5-262808

45

ず、直接あらかじめクロメート処理した0.5mm厚の亜鉛めっき鋼板に、実施例12で得られた重合体〔12〕100部、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂としてサイメル325（三井サイアナミド（株）製）30部、硬化促進剤としてパラトルエンスルホン酸0.25部、酸化チタン125部、レベリング剤MKコンク（共栄社油脂化学工業（株）製）0.5部、シクロヘキサノン400部をペイントシェーカーでよく攪拌混合したものを、乾燥膜厚が25 μ になるようにバーコーターで塗布し、70℃で10分セッティングした後に、235℃で60秒焼き付けて塗装鋼板を作成した。そして、本塗膜について以下（2）～（6）の評価を行った。

（1）コインスクラッチ性

塗装鋼板塗膜を10円硬貨を用いて力強くひっかいた後の、塗膜の状態を目視により判定した。

【0164】◎・・・プライマー基材（鋼板）から剥離せずかつプライマーと上塗りとの層間密着性も良好で上塗りのみ凝集破壊する。

○・・・プライマーが基材からわずかに剥離するが、プライマーと上塗りとの層間密着性は良好。

△・・・プライマーは基材から剥離しないが、プライマーと上塗りの層間密着性が不良で上塗りが容易に層間剥離する。

【0165】×・・・プライマーごと上塗りが基材から剥離する。プライマーの基材に対する密着性が不十分。××・・・プライマーごと上塗りが基材から著しく剥離する。

（2）加工性（Tペント）

塗装鋼板を180度4Tから順次0Tまで折り曲げ屈折部に発生する割れを15倍のルーペで観察し判定した。例えば、折り曲げ部に同じ板厚の銅版を3枚はさみ折り曲げた時に割れが発生した場合、加工性がTペント3Tであるといい、従ってTペントの数字が小さい方が加工性が良好であることを示している。

（3）密着性

JIS D-0202に準じてクロスカットごばん目剥離試験を行った。

（4）耐沸水試験

塗膜鋼板をイオン交換水中に浸漬し、8時間煮沸した後取り出し、塗膜を観察し判定した。

【0166】○・・・プリスターなし、密着性100/100

△・・・プリスター発生

×・・・著しくプリスター発生

（5）耐触性

塗膜鋼板にカッターナイフでクロスカットを施しJIS-K-5400に準じて塩水噴霧試験を500時間行った後クロスカット部をセロハンテープ剥離を行いその剥離幅で評価した。

46

（6）鉛筆硬度

三菱ユニ鉛筆を用い、JIS K-5400に従って行った。

【0167】上記試験結果を表8にまとめた。本発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を用いたトップコートは、プライマーとの密着性にすぐれ、傷つきにくいばかりでなく、柔軟で加工性にもすぐれ、かつ耐沸水性や耐触性にもすぐれるものであることがわかった。

10 【0168】－比較例6、7－

実施例36において、上塗り用の塗料に用いる重合体〔12〕を表8に示した通りとする以外は実施例36と同じ操作を繰り返して比較用塗装鋼板を作成した。該塗膜の試験結果を表8にまとめた。

－実施例37－

実施例17で得られた重合体〔17〕100部に対して、トリメチロールプロパンに3当量のトリレンジイソシアネートを付加させたもの（コロネートL（日本ポリウレタン社製）、以下コロネートLと略す）を5部配合し酢酸エチルで20%溶液に希釈し、接着剤溶液とした。被着体として厚さ12 μ のポリエリレンテレフタレートフィルム（以下、「PET」と略す）およびコロナ放電処理をした厚さ50 μ の未延伸ポリプロピレンフィルム（以下、「CPP」と略す）を用い、それらをラミネートするためにそれら両方に上記接着剤溶液をドライラミネーターにより固形分で3.0g/m²となるように塗布し、溶剤を揮散させた後、貼り合わせた。その際、接着剤溶液の濡れ特性を調べた。得られたラミネートフィルムを幅15mmの試験片に切り取り、引っ張り試験機によって300mm/分でT型剥離試験を行い、初期接着力を測定した。また、張り合わせた後、50℃で3日間硬化させて得られたラミネートフィルムより試験片を作成し、次のような方法で常態接着力、耐熱水性、耐薬品性および柔軟性を評価した。それらの結果を表9に示す。

（1）常態接着力

初期接着力と同様のT型剥離試験機を行った。

（2）耐熱水性、耐薬品性試験

耐熱水性、耐薬品性試験

耐熱水性試験では試験片を水と共に50ccのオートクレーブに入れ、120℃で5時間処理した後、T型剥離試験を行い、剥離の状態と強度を調べた。耐薬品性試験は、試験片を4時間25℃の4%酢酸水溶液に浸漬したのについて、T型剥離試験を行った。

（3）柔軟性

柔軟性は上記各剥離試験における剥離の際の様子によって判定した。表中の印の意味は次の通りである。

【0169】○：剥離強度が大きくジワジワ剥がれるため均一強度を示す。

50 △：部分的に強度は大きい簡単に剥がれるところもあ

(25)

特開平5-262808

47

る。

×：簡単にバリッと剥がれ強度が小さい。

(4) 濡れ特性 (観察結果)

○：均一に塗布できる

△：部分的にはじく

×：はじく

本発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を用いた接着剤組成物は、ラミネート用接着剤として用いられた場合、初期や常態での接着力が強いばかりでなく、耐熱水性、耐薬品性および柔軟性にも非常にすぐれたものであった。

【0170】－比較例8、9－

実施例37において、重合体〔17〕のかわりに表9に示した重合体を用いる以外は実施例37と同じ操作を繰り返して比較用ラミネートフィルムの試験片を得た。該試験片の常態接着力、耐熱水性、耐薬品性および柔軟性の評価結果を表9に示す。

【0171】－実施例38－

実施例16で得られた重合体〔16〕35部に酢酸エチル35部、トルエン30部、コロネートL（日本ポリウレタン社製のイソシアネート化合物）を添加し、よく攪拌した後、25μm厚のPETフィルム上に、乾燥後の厚さが25μmとなるように塗布し、100℃で3分間熱乾燥して感圧接着シートを得た。

【0172】この感圧接着シートについて、下記方法で23℃および5℃での粘着力、初期タック（プローブタック）および粘着保持力を測定し、表10に示す結果を得た。

粘着力：温度が23℃で湿度が65%の雰囲気中、および、温度が5℃の雰囲気中で供試感圧接着シート（25mm幅）をポリエチレン板上に2Kgのゴムローラを1往復させることによって貼り合わせる。そして25分後に180度方向に300mm/分の速度で引き剥がしたときの抵抗値を測定した。

【0173】初期タック：温度が23℃で湿度が65%の雰囲気中、および、温度が5℃の雰囲気中でプローブタック試験機（ニチバン社製）に供試感圧接着シートを取り付け、接触時間1秒で1cm/秒の速度で引き剥がしたときの抵抗値を測定した。

粘着保持力：ステンレス鋼板（SUS304）に供試感圧接着シートを25mm×25mmの面積で貼り付け、20分後に80℃で1kgの荷重を掛けて落下するまでの時間を測定した。

【0174】本発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を用いた感圧接着剤組成物は、常温での粘着力、プローブタック、粘着保持力にすぐれるばかりでなく、特に低温での粘着力、プローブタックにもすぐれたものであった。

－実施例39－

実施例38において、重合体〔16〕35部のかわり

48

に、実施例7で得られた重合体〔7〕を用いる以外は実施例38と同じ操作を繰り返して、感圧接着シートを得た。

【0175】この感圧接着シートについて、上記方法で23℃および5℃での粘着力、初期タックおよび粘着保持力を測定し、表10に示す結果を得た。

－比較例10－

実施例38において、重合体〔16〕35部のかわりに表10に示した重合体を用いる以外は実施例38と同じ操作を繰り返して比較用感圧接着シートを得た。

【0176】この比較用感圧接着シートについて、上記方法で23℃および5℃での粘着力、初期タックおよび粘着保持力を測定し、表10に示す結果を得た。

－実施例40－

実施例13で得られた重合体〔13〕100部に炭酸カルシウム100部、二酸化チタン15部、酸化カルシウム20部、デイスパロン3600N（楠本化成（株）製）2部、ジブチルすずジラウレート0.5部およびカーボンブラック0.2部をニーダーでよく攪拌し、ついでヘキサメチレンジイソシアネート9.5部を添加し、80℃で3時間ニーダーでよく攪拌することにより弾性シーラントを得た。該弾性シーラントにつきJIS-A5757による特性評価および下記に示す耐候性試験を行ったところ、表11に示すような結果が得られた。

(1) 耐候性試験

サンシャインウェザーメーターにおいて、雰囲気温度を63℃、UV照射下、1サイクル2時間、1サイクル中18分間降雨という条件下、あらかじめ作成した試験片（ダンベル）を静置し、160時間後に試験片（ダンベル）を取り出して、その伸度保存率（%）を測定した。伸度保存率は、耐候性試験前後の最大伸びの比により求めた。それらの結果を表11に示す。

【0177】本発明の製造方法により得られた両末端に水酸基を有する重合体を用いた弾性シーラント組成物は、常態での伸びにすぐれているだけでなく、耐候性にも非常にすぐれたものであった。

－実施例41－

実施例40において重合体〔13〕のかわりに実施例5で得られた重合体〔5〕を用いる以外は実施例40と同じ操作を繰り返して、弾性シーラントを得た。この弾性シーラントについてJIS-A5757にしたがって特性評価を行ったところ、表11に示すような結果が得られた。

【0178】－比較例11～13－

実施例40において重合体〔13〕のかわりに表11に示した重合体を用いる以外は実施例40と同じ操作を繰り返して、比較用弾性シーラントを得た。この比較用弾性シーラントについてJIS-A5757にしたがって特性評価を行ったところ、表11に示すような結果が得られた。

(26)

特開平5-262808

49

【0179】一実施例42-

実施例1で得られた重合体〔1〕700部およびトリメチロールプロパン6.1部の混合物を2 Torrの減圧下にて70℃で2時間加熱することにより乾燥した。この乾燥して脱気したポリオール混合物にIsonate 143-L (Upjohn Polymer Chemicals製) 365部 (イソシアネート2.56ミリ当量/g)を加えた。この温度を70℃に70分間保持し反応を完了させた。この生成物は2.2ミリ当量/gのイソシアネート含有量および25℃で20000cpsの粘度を有するほとんど無色の液体であった。試料を80℃で2週間保存した後、この生成物は25℃で35000cpsまで増粘した。35℃に加熱した生成物80gをWyandotte製の非イオン性界面活性剤であるPluronic L-62の2%水溶液100mlとともに強力に攪拌し、柔軟で、しなやかな軟質ウレタンフォームを得た。その物性を表12に示す。

【0180】一比較例14~16-

実施例42において、重合体〔1〕700部のかわりに表12に示した種類、量の重合体を用いる以外は実施例42と同じ操作を繰り返して比較用軟質ウレタンフォームを得た。その物性を表12に示した。

一実施例43-

(両末端に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 攪拌機、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに実施例21で得られた重合体〔21〕100部、無水マレイン酸5.6部、ジブチルすずオキサイド0.1部、ハイドロキノン0.1部およびトルエン200部を仕込み、100℃で5時間攪拌し、反応を行ったあと、エバポレーターおよび減圧乾燥器でトルエンを除去し、重合体〔43〕を得た。

【0181】一実施例44-

(両末端および側鎖に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 攪拌機、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに実施例22で得られた重合体〔22〕100部、メタクリル酸2-イソシアナートエチル11部、ジブチルすずジラウレート0.1部、ハイドロキノン0.1部およびトルエン200部を仕込み、80℃で5時間攪拌し、反応を行ったあと、エバポレーターおよび減圧乾燥器でトルエンを除去し、重合体〔44〕を得た。

【0182】一実施例45~49-

実施例43および44で得られた重合体〔43〕および〔44〕を用いて表13に示す配合物および配合量でゲルコート樹脂組成物を調整した。このゲルコート樹脂組成物100部に対し、アエロジル#200 (揺漚剤、日本アエロジル社製) 2.5部、ナフテン酸コバルトの金属分として0.015部、55%メチルエチルケトンパーオキサイド (パーメリックN、日本油脂社製) 1.0部を添加しよく混合した後、口径3.0mmのスプレーガンを用いて空気圧3.0 Kg/cm²で塗布膜厚0.

50

2~0.3mmとなるよう、ガラス板に塗布した。次に、これを60℃で2時間硬化した後、室温まで放冷し、得られた塗膜上に不飽和ポリエステル樹脂とガラス繊維を用いてガラス繊維強化プラスチック層を成型して硬化させた。その後、ガラス板から成型物を脱型し、ゲルコート樹脂層を有する成型品を得た。

【0183】この成型品のゲルコート層の塗膜物性および耐候性を以下のようにして測定し、その結果を表13にまとめた。本発明のゲルコート樹脂組成物は、各種成型物に塗布した際のタレがなく、かつ作業時の粘度が低く良好な作業性を有するばかりでなく、硬度が高く、耐候性の良いゲルコート層を形成することがわかった。

(1) 粘度、揺漚度およびゲルタイム

JIS 6901 液状不飽和ポリエステル樹脂試験法に準じて行った。

(2) 造膜性

スプレー塗装時の外観 (ハジキ) を目視で判断した。

(3) 鉛筆硬度

三菱ユニ鉛筆を用い、JIS K-5400に準じて行った。

(4) 耐候性 (プリスター発生時間)

スガ試験機製サンシャインウエザオメーターを用い、雰囲気温度65℃、スプレー周期18分/120分、光源：アークカーボンという条件下にサンプル成型物を1000時間置いた際の、表面ゲルコート層の光沢 (60° Gloss) 保持率を示した。

【0184】一実施例50-

実施例26で得られたポリウレタン〔26〕について以下の熱可塑性エラストマーに関する評価試験を行った。

その結果を表14に示した。

(1) 引っ張り伸び試験

3号ダンベルを用いて、JIS K 6301にしたがって行った。

(2) 耐油性試験

ポリマーをJIS #3 オイルに100℃で70時間浸漬し、試験前に対する浸漬後のポリマーの体積変化率 (%) を測定した。

(3) 耐候性試験

サンシャインウエザオメーターにおいて、雰囲気温度を63℃、UV照射下、1サイクル2時間、1サイクル中18分間降雨という条件下に、200℃で溶融キャストし成型したダンベルを静置し、24時間後および330時間後にダンベルを取り出して、その伸度保存率 (%) を測定した。伸度保存率は、JIS K 6301にしたがい、引っ張り破断伸びを測定し、耐候性試験前後の比により求めた。

(4) 耐薬品性試験

3号ダンベルを用いて、JIS K 6301にしたがって試験を行った。ポリマーを40% NaOH水溶液、および各溶媒に23℃で5日間浸漬した後、ポリマーを取

(27)

特開平5-262808

51

り出してその表面状態を観察した。表面の状態から耐薬品性をA～Dに段階評価した。

【0185】

A：全く変化なし

B：ほとんど変化なし

C：わずかに表面が膨張する

D：膨張してもろくなる

本発明のポリウレタンおよびポリエステルを用いた熱可塑性エラストマーは常態での伸びが大きいばかりでなく、耐油性、耐候性、耐薬品性などにも非常にすぐれたものであった。

【0186】－実施例51－

実施例50において、実施例26で得られたポリウレタン〔26〕のかわりに実施例31で得られたポリウレタン〔31〕を用いて同じ評価を行った。得られた結果を表14に示した。

－実施例52－

実施例50において、実施例26で得られたポリウレタン〔26〕のかわりに実施例33で得られたポリエステル〔33〕を用いて同じ評価を行った。得られた結果を表14に示した。

【0187】－比較例17、18－

実施例50において、実施例26で得られたポリウレタン〔26〕のかわりに表14に示したポリマーを用いる以外は実施例50と同じ操作を繰り返し、これらの比較用ポリマーの熱可塑性エラストマーに関する評価試験を行った。その結果を表14に示す。

【0188】－実施例53、54－

実施例27で得られたポリウレタン〔27〕および実施例34で得られたポリエステル〔34〕について以下の成型材料に関する評価試験を行い、その結果を表15にまとめた。

(1) 成型加工性

ポリウレタン、ポリエステルの熔融流動特性の温度依存性は高化式フローテスターを用い昇温法（ホールド185℃×5min、昇温速度5℃/min、ダイス径×長

52

さ＝0.5mmφ×5mmL、荷重20kg）にて粘度を測定し、みかけの熔融流動の活性化エネルギーEa（Kcal/mol）は、絶対温度の逆数に対して、絶対温度と相関関係にある流量比の対数値をプロットし、その傾きKを求め、次の式により計算された。

【0189】Ea＝－2.303R・K（ここでRはガス定数（1.987cal/deg・mol）を表す）

(2) 低温特性

低温特性については得られたポリウレタン（ポリエステル）ペレットを250℃で2分間加圧（10kg/cm²）プレスすることにより100μmのフィルムを調製し、動的粘弾性自動測定機（110Hz）による主分散ピーク温度（Ta）を測定することにより評価した。

(3) 耐加水分解性

耐加水分解性はジャングルテストにより評価した。ジャングルテストは70℃、95%の相対湿度下に50μmの厚みのポリウレタン（ポリエステル）皮膜を30日間放置しジャングルテスト前後のフィルムの引っ張り強度保持率で評価した。

(4) 耐候性試験

ウェザーメーターにおいて、雰囲気条件を40℃、湿度68%に設定して、50μmの厚みのポリウレタン（エステル）皮膜に光を照射し、7日後にポリウレタン（エステル）皮膜を取り出して、耐候性試験前後の引っ張り強度保存率（%）を測定した。

【0190】本発明のポリウレタンおよびポリエステルを用いた成型材料は、良好な成型加工性を有し、低温特性にすぐれるばかりでなく、耐加水分解性や耐候性にも非常にすぐれるものであった。

－比較例19、20－

実施例53において、実施例27で得られたポリウレタン〔27〕のかわりに表15に示したポリマーを用いて、前記の成型材料に関する評価試験を行い、その結果を表15にまとめた。

【0191】

【表1】

(28)

特開平5-262808

53

54

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		開始剤 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)		
1	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	306	アクリル酸ブチル	64	AIBN	1.6	フラスコバッチ重合	(a) 全量初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 30分滴下、さらに同温度で30分攪拌
2	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	214	メタクリル酸メチル	50	↑	↑	↑	(a) 全量初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で1時間攪拌
	2-ヒドロキシエチルトリスルフィド	111						
3	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	92	メタクリル酸シクロヘキシル	108	1,1'-アゾビス (シクロヘキサニル)-I-カルボニトリル	2.4	↑	(a) 全量初期仕込み (b)、(c) 110±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で1時間攪拌
	2-ヒドロキシエチルトリスルフィド	65						
	2-ヒドロキシエチルテトラスルフィド	11						
4	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	153	メタクリル酸メチル	36	ベンゾイルパーオキシド	3.6	↑	(a) 全量初期仕込み (b)、(c) 110±5℃ 30分滴下、さらに同温度で30分攪拌
			アクリル酸ブチル	27				
			アクリル酸	2				

(注) 「↑」は、すぐ上の欄と同じであることを示す。

【0192】

【表2】

(29)

特開平5-262808

55

56

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		開始剤 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)		
5	2,2'-ジチオジグリコール酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル	270	アクリル酸 2-エチルヘキシル スチレン アクリロニトリル	110 36 3	ラウロイルパーオキシド	8.0	フラスコ パッチ重合	(a) 全量 初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 2時間滴下、さらに同温度で1時間 撹拌
6	↑	↑	メタクリル酸メチル フェニルマレイミド	60 95	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)	2.5	↑	(a) 全量 初期仕込み (b)、(c) 90±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で1時間 撹拌
7	2,2'-ジチオ安息香酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル	394	アクリル酸 ブチル 酢酸ビニル	205 34	t-ブチルパーオキシビバレート	1.7	↑	(a) 全量 初期仕込み (b)、(c) 75±5℃ 2時間滴下、さらに同温度で2時間 撹拌
8	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	153	メタクリル酸 アクリルアミド	232 21	2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリル)-2-イル]プロパン塩酸塩	1.8	↑	(a) 全量 初期仕込み (b)、(c) 60±5℃ 2時間滴下、さらに同温度で1時間 撹拌

(注) 「↑」は、すぐ上の欄と同じであることを示す。

【0193】

【表3】

(30)

特開平5-262808

57

58

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		開始剤 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)		
9	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	153	メタクリル酸メチル アクリル酸ブチル メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	120 95 7	AIBN	1.6	フラスコ パッチ重合	(a)全量初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で30分攪拌
10	2-ヒドロキシエチルジスルフィド 2-ヒドロキシエチルトリスルフィド	214 111	スチレン	104	↑	↑	↑	(a)全量初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で1時間攪拌
11	2,2'-ジチオジグリコール酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル	270	アクリル酸2-エチルヘキシル スチレン アクリロニトリル	110 36 3	ラウロイルパーオキシド	8.0	↑	(a)11%初期仕込み (b)、(c) 100±5℃ 2時間滴下、さらに同温度で1時間攪拌
12	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	306	アクリル酸ブチル メタクリル酸メチル アクリル酸	42 28 2	ベンゾイルパーオキシド	3.6	↑	(a)10%初期仕込み (b)、(c) 110±5℃ 1時間滴下、さらに同温度で1時間攪拌
13	2,2'-ジチオジグリコール酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル	270	アクリル酸エチル	50	1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)	2.4	管型反応器	一括混合物供給 110±5℃ 滞留時間 30分

(注) 「↑」は、すぐ上の欄と同じであることを示す。

【0194】

40 【表4】

(31)

特開平5-262808

59

60

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		開始剤 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)		
14	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	153	アクリル酸 2-エチルヘキシル スチレン アクリロニトリル	110 36 3	AIBN	1.6	管型反応器	一括混合物供給 100±5℃ 滞留時間 30分
15	↑	↑	メタクリル酸 アクリルアミド	39 4	2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリル)-2-イル]プロパン	1.8	↑	一括混合物供給 60±5℃ 滞留時間 30分
16	2,2'-ジチオ安息香酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル	50	アクリル酸 2-エチルヘキシル アクリル酸ブチル 酢酸ビニル アクリル酸	45 45 6 4	ラウロイルパーオキシド	0.5	↑	(b)、(c) 30%を途中で供給 100±5℃ 滞留時間 30分
17	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	77	アクリル酸 ブチル アクリロニトリル メタクリル酸メチル アクリル酸	55 19 9 2	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)	1.3	2軸押し出し機	一括混合物供給 90±5℃ 滞留時間 30分
18	↑	153	メタクリル酸シクロヘキシル	108	AIBN	0.8	↑	一括混合物供給 100±5℃ 滞留時間 30分
19	↑	77	メタクリル酸メチル フェニルマレイミド	60 95	t-ブチルパーオキシビバレート	1.7	↑	(b)、(c) 50%を途中で供給 75±5℃ 滞留時間 30分

(注) 「↑」は、すぐ上の欄と同じであることを示す。

【0195】

【表5】

(32)

特開平5-262808

61

62

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		開始剤 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)		
20	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	153	メタクリル酸メチル メタクリル酸2-パーフルオロオクチルエチル	90 53	AIBN	1.6	KRCニードラー	一括混合物供給 100±5℃ 滞留時間
21	↑	↑	メタクリル酸メチル γ-メタクリロイルオキシトリメトキシシラン	60 7	↑	↑	↑	↑
22	↑	↑	メタクリル酸メチル アクリル酸 メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	160 5 13	↑	↑	↑	↑

(注) 「↑」は、すぐ上の欄と同じであることを示す。

【0196】

【表6】

(33)

特開平5-262808

63

64

実施例	重合率 (%) ※1	重合体	数平均分子量 ※2	F _n (OH) ※3	ゲル分率 (%) ※4
1	96	(1)	3600 (2.0)	2.0	95
2	96	(2)	3600 (2.0)	2.0	93
3	98	(3)	1700 (1.9)	1.9	90
4	93	(4)	4800 (2.2)	1.9	90
5	98	(5)	5200 (2.1)	1.8	89
6	95	(6)	14000 (2.3)	1.9	92
7	96	(7)	31000 (2.2)	1.7	86
8	93	(8)	58000 (2.6)	1.7	85
9	99	(9)	25000 (2.1)	7.7	98
10	95	(10)	2000 (2.3)	2.0	96
11	95	(11)	8600 (1.9)	1.6	83
12	93	(12)	1900 (1.8)	1.9	90
13	90	(13)	4000 (2.0)	2.0	92
14	89	(14)	4800 (1.8)	1.9	89
15	88	(15)	5300 (2.2)	1.8	88
16	90	(16)	86000 (2.5)	1.9	92

【0197】

【表7】

(34)

特開平5-262808

65

66

実施例	重合率 (%) ※1	重合体	数平均分子量 ※2	F n (OH) ※3	ゲル分率 (%) ※4
17	89	[17]	16000 (2.1)	1.9	90
18	92	[18]	8300 (1.9)	1.8	87
19	90	[19]	18000 (1.9)	1.9	90
20	93	[20]	6000 (2.0)	1.9	91
21	91	[21]	3100 (1.8)	2.0	93
22	91	[22]	10000 (2.1)	6.8	99
23	90	[23]	28000 (2.3)	1.6	84

【0198】上記表6および7の注釈は、以下の通りである。

※1：重合終了後の重合溶液の不揮発分より算出した。

※2：実施例1、11、23では、VPOにより測定し、その他の実施例では、標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定した。ただし、括弧内の数値は、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)を示す。

※3：平均末端水酸基数(Fn(OH))は、JISK-1557に準じて求めたOH価と、上記※2で測定した数平均分子量の値を基に算出した。

※4：まず、得られた重合体と、スミジュールN-75

(3官能性イソシアネート化合物、住友バイエルウレタン社製)とを、イソシアネート基と水酸基のモル比が1.1/1になるように混合して、約40%のトルエン溶液とした後、触媒としてジブチルジジラウレート微量添加し、よく攪拌混合したものを、80℃で3時間反応させて、ポリウレタンフィルムを得た。次に、そのフィルムを十分乾燥させた後、テトラヒドロフランを溶媒としたソックスレー抽出に8時間かけ、抽出されずに残った不溶分の重量%をゲル分率として表示した。

【0199】

【表8】

(35)

特開平5-262808

67

68

	実施例36	比較例6	比較例7
重合体	重合体(12)	アクリル酸ブチル 19 メタクリル酸メチル 65 アクリル酸 3 アクリル酸2-ヒドロキシエチル 13 上記の組成(wt%)の共重合体(Mn=1900、OHV=59)	テレフタル酸 24 イソフタル酸 26 エチレングリコール 28 ネオペンチルグリコール 22 上記の組成(モル%)のポリエステルジオール(Mn=2000、OHV=56)
コインスクラッチ	◎	○	×
常温加工性	3T	5T	3T
耐沸水性	○	○	×
耐しよく性	○	○	△
鉛筆硬度	5H	5H	3H

【0200】

20【表9】

	実施例37	比較例8	比較例9
重合体	重合体(17)	アクリル酸ブチル 63 アクリロニトリル 22 メタクリル酸メチル 11 アクリル酸 2.5 アクリル酸2-ヒドロキシエチル 1.5 上記の組成(wt%)の共重合体(Mn=16000、OHV=7.1)	アジピン酸 50 1,6-ヘキサジオール 50 上記の組成(モル%)のポリエステル(Mn=10000、OHV=11)
常態接着力(g/15mm)	850	710	450
耐熱水接着力(g/15mm)	860	730	デラミネート
耐薬品接着力(g/15mm)	840	700	130
柔軟性	○	×	△
濡れ特性	○	○	○

【0201】

【表10】

(36)

特開平 5-262808

69

70

		実施例 38	実施例 39	比較例 10
重合体		重合体〔16〕	重合体〔7〕	アクリル酸2-エチルヘキシ ル 45 アクリル酸ブチル 45 酢酸ビニル 5 アクリル酸 4 アクリル酸2-ヒドロキシエ チル 1 上記の組成 (wt%) の共 重合体 (Mn=86000、 OHV=4.8)
粘着力 (g/25mm)	23℃	480	380	400
	5℃	360	260	120
ブロー ブタッ ク(分)	23℃	1180	1100	1020
	5℃	680	600	320
保持力(分)		180以上	180以上	180以上

【0202】

【表11】

(37)

特開平5-262808

71

72

	実施例40	実施例41	比較例11	比較例12	比較例13
重合体	重合体(13)	重合体(5)	アクリル酸エチル94 アクリル酸2-ヒド6 ロキシエチル 上記の組成(wt %)の共重合体(Mn=4000、OHV=28)	テレフタル酸13 アジピン酸37 エチレンジグリコ ル28 ネオペンチルグリ コール22 上記の組成(モル %)のポリエステル (Mn=4500、 OHV=25)	ポリプロピレング リコール90 ネオペンチルグリ コール10 ポリプロピレング リコールは、 Mn=2000、 OHV=55のもの。
汚染性	○	○	○	○	△
50%モジュラ ス (kg/cm ²)	2.5	2.0	1.2	1.5	0.9
最大強度 (kg/cm ²)	13	10	6	9	4
最大伸び (%)	550	620	80	520	780
耐水性 (伸度保持率) (%)	90	88	88	55	38

【0203】

【表12】

(38)

特開平5-262808

73

74

	実施例42	比較例14	比較例15	比較例16
重合体	重合体〔1〕	アクリル酸ブチル 88 アクリル酸2-ヒド ロキシエチル12 上記の組成 (wt %) の共重合体 (Mn=2000、OHV=56)	アジピン酸 50 エチレングリコー ル 25 ネオペンチルグリ コール 25 上記の組成 (モル %) のポリエステ ル	ポリプロピレング リコール (Mn=1500 、OHV=75)
最大抗張力 (Kg/cm ²)	2.4	1.8	2.0	1.2
伸び (%)	220	150	200	260
1%モジュラ ス (Kg/cm ²)	1.3	0.9	1.1	0.6
強度保持率 (%)	93	90	50	45

【0204】

* * 【表13】

	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
重合体〔43〕 (部)	50	50	—	—	—
重合体〔44〕 (部)	—	—	60	40	30
スチレン (部)	50	30	40	60	50
ペンタエリスリトールテ トラアクリレート (部)	—	20	—	—	20
粘度 (ポイズ)	16	17	21	17	13
揺動	4.8	4.9	5.1	4.8	4.8
ゲルタイム (分)	19	17	15	17	15
造膜性 (ハジキ)	発生せず	発生せず	発生せず	発生せず	発生せず
鉛筆硬度	5H	7H	7H	6H	8H
耐候性 (促進耐候性試験 後(1000hr)の光沢保持率 (%))	65	73	68	63	60

【0205】

【表14】

(39)

特開平5-262808

	実施例50	実施例51	実施例52	比較例17	比較例18
ポリマー	ポリウレタン (26)	ポリウレタン (31)	ポリエステル (33)	スチレン/ブタジ エン=40/60 (wt%)のSBS スタンプ熱可塑性 エラストマー	アジピン酸 38 テレフタル酸 12 エチレンジグリ コール 50 上記の組成 (モル %)のポリエステル
引っ張り伸び (20℃、%)	950	1200	900	760	800
耐油性 (体積変化率) (%)	10	12	65	15	12
耐薬品性 (伸度保持率、%)	99	98	97	85	95
	330時間後	97	93	20	75
耐薬品性	A	A	A	A	D
	14日	A	A	A	C

【0206】

【表15】

77	78			
	実施例 5 3	実施例 5 4	比較例 1 9	比較例 2 0
ポリマー	ポリウレタン 〔27〕	ポリエステル 〔34〕	3-メチル-1,5-ヘ タンジオール／ア ジピン酸＝1／1 組成（モル比）か らなるMn＝2000、 OHV＝56のポリエ ステルジオール 10 1,4-ブタンジオー ル 40 4,4'-ジフェニル メタンジイソシア ネート 50 上記の組成（モル 比）のポリエス テルポリウレタン	ポリプロピレン リコール(Mn＝2000 、OHV＝56) 10 1,4-ブタンジオー ル 40 4,4'-ジフェニル メタンジイソシア ネート 50 上記の組成（モル 比）のポリエー テルポリウレタン
成形加工性 （溶融流動の みかけの活性 化エネルギー 、Kcal/mol）	60	55	120	50
低温特性 （Ta、Tc）	－50	－48	－28	－36
耐加水分解性 （強度保持率 、％）	95	92	70	65
耐候性 （強度保持率 、％）	93	90	62	48

【0207】－実施例55－
攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えた 30
フラスコに、実施例1で得られた重合体〔1〕100
部、1,4-ブタンジオール10部、TDIをNCO／
OH＝1.05（モル比）となるように加え、ジブチル
すずジラウレート0.1部を仕込み、DMF中で、80
℃で5時間攪拌を続けて反応を完了して、ポリウレタン
〔55〕を得た。
【0208】このポリウレタン〔55〕の数平均分子量
（Mn）を、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を
用いた標準ポリスチレン換算法により測定したところ、
39,000であった。このポリウレタン〔55〕をT 40
HFに再溶解し、フィルム化した。
－比較例21－
実施例55において、重合体〔1〕のかわりに従来公知
の数平均分子量（Mn）＝2,000のポリエステルポ
リオールを用いる以外は実施例55と同じ操作を繰り返
して、比較用ポリウレタン〔21〕を得た。
【0209】－比較例22－

サンプル
ポリウレタン〔55〕
比較用ポリウレタン〔21〕

実施例55において、重合体〔1〕のかわりに従来公知
の数平均分子量（Mn）＝3,000のポリエーテルポ
リオールを用いる以外は実施例55と同じ操作を繰り返
して、比較用ポリウレタン〔22〕を得た。
－実施例56および比較例23～24－
実施例55で得られたポリウレタン〔55〕および比較
例21～22で得られた比較用ポリウレタン〔21〕～
〔22〕について、以下の人工皮革および合成皮革に関
する評価試験を行った。
（1）耐加水分解性
ポリウレタン〔55〕および比較用ポリウレタン〔2
1〕をジャングルテストにより評価した。ジャングルテ
ストは、70℃、95％の相対湿度下に50μの厚みの
ポリウレタン皮膜を12日間放置し、ジャングルテスト
前後のインストロンによる応力歪特性結果から、フィル
ムの引っ張り強度保持率で評価した。その結果は下記の
通りであった。
【0210】

引っ張り強度保持率
100％
80％

(41)

特開平5-262808

79

80

(2) 耐熱性

ポリウレタン〔55〕、比較用ポリウレタン〔22〕の耐熱性を評価した。耐熱性は、ウレタンフィルムを120℃の熱風乾燥下で約6日間放置し、熱風乾燥放置前後*

サンプル

ポリウレタン〔55〕

比較用ポリウレタン〔22〕

－実施例57－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、実施例4で得られた重合体〔4〕760部とイソホロンジイソシアネート66.7部を混合し、95℃で10時間反応させて、遊離NCO1.5%のウレタンプレポリマーを得た。次に、メチルエチルケトン(MEK)620部を投入して均一溶液にした後に、イソホロンジアミン23.3部とジ-n-ブチルアミン2.4部をMEK226部、イソプロパノール118部の混合溶液に溶解した溶液に、前記ウレタンプレポリマーのMEK溶液1447部を室温で滴下した。滴下後、昇温し、50℃で3時間反応させた。

【0212】次に、酸化チタン25部、前記ポリウレタン溶液(ポリマー濃度47%)37.5部、およびMEK23部をボールミルに24時間かけ、ついで、酢酸エチル29部を加えて、印刷インキ組成物を得た。このインキ組成物を使用してグラビア印刷機でナイロンフィルムおよびポリエステルフィルムに印刷し、以下に述べる方法により、印刷適性(接着性および耐ブロッキング性)と耐久性(耐加水分解性および耐熱劣化性)を調べた。その結果を表16に示した。この印刷インキ組成物は、長期間保存しても粘度変化が無く分散性が良好であった。

(1) 印刷適性

接着性(セロテープ接着性)

印刷後1日放置し、印刷部分にセロテープを貼り、これを急速に引きはがす。

【0213】良：全くはがれない。

不良：部分的にはがれる。

耐ブロッキング性

2枚の印刷物の印刷面を合わせて2枚重ね、熱プレス機により印刷面が密着するように締め付け、40℃で24時間放置した後、印刷物どうしをはがした。

【0214】良：全く抵抗感なくはがれたもの。

*のインストロンによる応力歪特性結果から、フィルムの引っ張り強度保持率で評価した。

【0211】

引っ張り強度保持率

100%

フィルムの形状を保持していなかった。

やや良：ごくわずかに抵抗感あり。

不良：明らかな抵抗感があるもの、または、はがれないもの。

(2) 耐久性

耐加水分解性

印刷物を100℃の熱水に72時間浸漬し、印刷部分の粘着性を調べた。

【0215】良：粘着性無し。

不良：粘着性あり。

耐熱劣化性

印刷物を120℃の熱風乾燥機に1週間放置後、印刷部分の粘着性を調べた。

【0216】良：粘着性無し。

不良：粘着性あり。

－比較例25－

実施例57において、重合体〔4〕のかわりに従来公知の数平均分子量(Mn)=2,000のポリテトラメチレングリコールを300部用いる以外は実施例57と同じ操作を繰り返して、ポリテトラメチレングリコールからなる比較用印刷インキ組成物を得、この組成物について、実施例57と同様の方法により、印刷適性と耐久性を調べた。その結果を表16に示した。

30 【0217】－比較例26－

実施例57において、重合体〔4〕のかわりに従来公知の数平均分子量(Mn)=2,000のポリブチレンジペートジオールを300部と4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート79部とを用いる以外は実施例57と同じ操作を繰り返して、ポリテトラメチレングリコールからなる比較用印刷インキ組成物を得、この組成物について、実施例57と同様の方法により、印刷適性と耐久性を調べた。その結果を表16に示した。

【0218】

40 【表16】

	印刷適性		耐久性	
	接着性	耐ブロッキング性	耐加水分解性	耐熱劣化性
実施例57	良	良	良	良
比較例25	良	やや良	良	不良
比較例26	良	やや良	不良	良

(42)

特開平5-262808

81

【0219】－実施例58－

（熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に関する実施例）実施例1において、アクリル酸ブチル64部のかわりにアクリル酸メチル43部を用いること以外は実施例1と同様の操作を行って、数平均分子量2,200、 $F_n(OH) = 2.0$ の重合体〔58〕を得た。

【0220】－実施例59－

（熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に関する実施例）攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、上記の重合体〔58〕1200部、
10 ブタンジオール51部及びTDI397部を仕込み、窒素気流中で、80℃で3時間攪拌を行って反応させた。

【0221】得られた反応生成物1660部を80℃で減圧脱泡し、あらかじめ120℃で溶解しておいた3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン284部を加え、泡を巻き込まないように1分間攪拌後、100℃に加熱したモールドに流し込み100℃で24時間硬化させて、ポリウレタンエラストマー〔59〕を得た。

【0222】このポリウレタンエラストマー〔59〕の応力歪特性（インストロンによる）と耐久性を調べた。なお、耐久性は、以下に示す耐加水分解性および耐熱性で評価した。それらの結果を表17に示した。

（1）耐加水分解性

ジャングルテストにより評価した。ジャングルテストは、70℃、95%の相対湿度下にポリウレタン成型品を12日間放置して、ジャングルテスト前後のインストロンによる応力歪特性結果から、成型品の引っ張り強度*

82

*保持率で評価した。

（2）耐熱性

ウレタンフィルムを120℃の熱風乾燥下で約6日間放置し、熱風乾燥放置前後のインストロンによる応力歪特性結果から、フィルムの引っ張り強度保持率で評価した。

【0223】－比較例27－

（熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に関する比較例）実施例59において、重合体〔58〕のかわりに従来公知の数平均分子量（ M_n ）＝1,000のポリエステルポリオールを552部用いる以外は実施例59と同じ操作を繰り返して、比較用ポリウレタンエラストマー〔27〕を得た。

【0224】この比較用ポリウレタンエラストマー〔27〕の応力歪特性と耐久性を実施例59と同様にして調べた。それらの結果を表17に示した。

－比較例28－

（熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に関する比較例）実施例59において、重合体〔58〕のかわりに従来公知の数平均分子量（ M_n ）＝1,000のポリエーテルポリオールを552部用いる以外は実施例59と同じ操作を繰り返して、比較用ポリウレタンエラストマー〔28〕を得た。

【0225】この比較用ポリウレタンエラストマー〔28〕の応力歪特性と耐久性を実施例59と同様にして調べた。それらの結果を表17に示した。

【0226】

【表17】

	応力歪特性		耐久性（引っ張り強度保持率）	
	引っ張り強さ kg/cm ²	伸び %	耐加水分解性 %	耐熱性 %
実施例59	610	280	100	100
比較例27	580	260	75	90
比較例28	540	280	85	52

【0227】－実施例60－

（床材用樹脂組成物に関する実施例）攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、実施例1の重合体〔1〕85部及びTDI8.3部を入れ、窒素気流中で、80℃で3時間攪拌しながら反応させて、重合体〔1〕/TDIプレポリマーを得た。

【0228】次に、この重合体〔1〕/TDIプレポリマーを用い、表18に示す組成のポリウレタン組成物（床材用樹脂組成物）を製造し、それについて、硬度、表面粘着性、耐久性（耐加水分解性と耐熱性）を測定・評価した。それらの結果を表19に示した。

－比較例29－

（床材用樹脂組成物に関する比較例）攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、数平均分子量＝2,000のポリプロピレングリコール85部及びTDI15部を入れ、窒素気流中で、80℃で3時間攪拌しながら反応させて、ポリプロピレングリコール/TDIプレポリマーを得た。

【0229】次に、このポリプロピレングリコール/TDIプレポリマーを用い、表18に示す組成の比較用ポリウレタン組成物（床材用樹脂組成物）を製造し、それについて、硬度、表面粘着性、耐久性（耐加水分解性と耐熱性）を測定・評価した。それらの結果を表19に示した。

50

(43)

特開平5-262808

83

84

-比較例30-

攪拌機、窒素導入口、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、数平均分子量=2,000のポリエステルポリオール85部及びTDI15部を入れ、窒素気流中で、80℃で3時間攪拌しながら反応させて、ポリエステルポリオール/TDIプレポリマーを得た。

【0230】次に、このポリエステルポリオール/TD*

*Iプレポリマーを用い、表18に示す組成の比較用ポリウレタン組成物(床材用樹脂組成物)を製造し、それについて、硬度、表面粘着性、耐久性(耐加水分解性と耐熱性)を測定・評価した。それらの結果を表19に示した。

【0231】

【表18】

	プレポリマー (部)	硬化剤 MOCA (註1) (部)	硬化剤 ポリヒドロ キシポリオ ール (部)	可塑剤 DOP (部)	充填剤 重質炭 酸カル シウム (部)	色粉 炭素/ 酸化 チタン (部)	硬化触媒 2-エチル ヘキサン 酸 (部) + オクチル 酸鉛 (部)
実施例 60	重合体〔1〕 /TDI 93.3	4.4	重合体〔1〕 20	18	50	4	0.2 + 0.5
比較例 29	ポリプロピ レングリコ ール/TDI 100	8	ポリプロピ レングリコ ール 20	18	50	4	0.2 + 0.5
比較例 30	ポリエステル ポリオール /TDI 100	8	ポリエステ ルポリオ ール 20	18	50	4	0.2 + 0.5

註1:MOCA:3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

【0232】

30 【表19】

(44)

特開平5-262808

85

86

	硬 度 (註1)	表面粘着性 (註2)	耐 久 性	
			耐加水分解性 (註3) %	耐熱性 (註4) %
実施例60	43	○	100	100
比較例29	36	○	82	45
比較例30	39	○	71	89

註1: JIS Aのスプリング式硬度計を用いて硬度(加圧面に接触五秒後の目盛りの値)を測定した。

註2: 表面の粘着性の有無を官能評価した。

○: 粘着性がない。×: 粘着性がある。

註3: 床材用樹脂組成物を硬化したポリウレタンをジャングルテストにより評価した。ジャングルテストは70℃、95%の相対湿度下にポリウレタンフィルムを12日間放置しジャングルテスト前後のインストロンによる応力歪特性結果より成型品の引っ張り強度保持率で評価した。

註4: 床材用樹脂組成物を硬化したポリウレタンの耐熱性を評価した。耐熱性はウレタンフィルムを120℃の熱風乾燥下約6日間放置し熱風乾燥放置前後のインストロンによる応力歪特性結果よりフィルムの引っ張り強度保持率で評価した。

【0233】-実施例61-

(両末端に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 実施例43において、重合体〔21〕100部のかわりに重合体〔1〕116部を用いる以外は実施例43と同じ操作を繰り返して、重合体〔61〕を得た。

-実施例62-

(両末端に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 実施例43において、重合体〔21〕100部のかわりに重合体〔2〕116部を用いる以外は実施例43と同じ操作を繰り返して、重合体〔62〕を得た。

【0234】-実施例63-

(両末端に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 実施例43において、重合体〔21〕100部のかわりに重合体〔6〕452部を用いる以外は実施例43と同じ操作を繰り返して、重合体〔63〕を得た。

-実施例64-

(両末端に重合性不飽和基を有する重合体の合成) 実施例43において、重合体〔21〕100部のかわりに重合体〔10〕65部を用いる以外は実施例43と同じ操作を繰り返して、重合体〔64〕を得た。

【0235】-実施例65-

実施例62で得られた重合体〔62〕50部、スチレン48.5部、シランカップリング剤(KBM-503、信越化学(株)製)1.5部を混合し、樹脂組成物を得た。次に、この樹脂組成物中に水酸化アルミニウム(ハイジライトH-320、平均粒径3.5ミクロン、昭和電工(株)製)200部を高速攪拌機を用いて混練し、ついで、硬化剤としてカヤエステルO(t-ブチルパー

オキシ-2-エチルヘキサノエート、化薬ヌーリー(株)製)0.8部を加え、混合後、減圧脱泡して、配合物を得た。この配合物の粘度は、液温30℃で7ポイズであった。

【0236】この配合物を1000×600×6mmの注型用型に注入し、60℃で硬化させたと、30分で硬化し、さらに120℃で2時間、後硬化を行った。得られた硬化物は、乳白色の美麗に光を散乱する大理石調の外観を有するものであり、難燃性を有し、表21に示すように、耐衝撃性および切削加工性に優れたものであった。

【0237】-実施例66~69-

表20に示す通りの配合組成とする他は実施例65と同様の操作を行って、硬化物を得た。これらの硬化物は、乳白色の美光を散乱するものであり、難燃性を有し、表21に示すように、耐衝撃性および切削加工性に優れたものであった。

-比較例31-

ポリメタクリル酸メチル(アクリベットMD011、三菱レーヨン(株)製)27部をメタクリル酸メチル73部に溶解して、粘度5ポイズのメタクリル酸メチルシラップ(樹脂液)を得た。

【0238】次に、この樹脂液中に水酸化アルミニウム(ハイジライトH-320、平均粒径3.5ミクロン、昭和電工(株)製)200部を高速攪拌機を用いて混練し、ついで、硬化剤としてカヤエステルO(化薬ヌーリー(株)製)0.8部を加え、混合後、減圧脱泡して、比較用樹脂配合物を得た。この樹脂配合物の粘度は、液

(45)

特開平5-262808

87

温30℃で200ボイズであって、気泡の残留が多く、かつ流動性が悪いため、注型に困難をきたした。この樹脂配合物を1000×600×6mmの注型用型に注入し、60℃で硬化を行ったところ、20分で硬化し、さらに110℃で2時間、後硬化させた。

【0239】得られた硬化物の物性は、表23に示す通り、耐衝撃性に問題があった。

ー比較例32ー

表22に示したように、両末端に重合性不飽和基を有する重合体〔62〕50部のかわりにエチレングリコールジメタクリレート20部を用いた他は実施例65と同じ操作を行って、硬化物を得た。

【0240】得られた硬化物の物性は、表23に示す通りであり、耐衝撃性および加工性において劣っていた。

ー比較例33ー

トリメチロールプロパントリメタクリレート30部、スチレン50部、メタクリル酸メチル20部およびシランカップリング剤(KBM-503、信越化学(株)製)1.5部を混合して、単量体混液を得た。

【0241】次に、この混液中に水酸化アルミニウム(ハイジライトH-320、平均粒径3.5ミクロン、昭和電工(株)製)300部を高速攪拌機を用いて混練し、ついで、硬化剤としてカヤエステルP-70(テプチルパーオキシビバレート、化薬ヌーリー(株)製)0.5重量部を加え、混合後、減圧脱泡して、比較用配合物を得た。この配合物の粘度は、液温30℃で10ボイズであった。

88

【0242】次に、この配合物を1000×600×6mmの注型用型に注入し、50℃で硬化させたところ、45分で硬化し、さらに120℃で2時間、後硬化させた。得られた硬化物は、乳白色の美麗に光を散乱する大理石調の半透明性を有するものであり、難燃性を有し、表23に示すとおり、熱変形温度は230℃と高かったが、耐衝撃性および加工性において劣っていた。

【0243】ー比較例34ー

ビニルエステル樹脂(ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂55部をスチレン45部に溶解したもの)100部にシランカップリング剤(KBM-503、信越化学(株)製)1.5部を混合した樹脂液中に水酸化アルミニウム(ハイジライトH-320、平均粒径3.5ミクロン、昭和電工(株)製)200部を高速攪拌機を用いて混練し、ついで、硬化剤としてカヤエステルO(化薬ヌーリー(株)製)0.8部を加え、混合後、減圧脱泡して、比較用樹脂配合物を得た。

【0244】この樹脂配合物の粘度は、液温30℃で300ボイズあって、気泡の残留が多く、かつ流動性が悪いために、注型に困難をきたした。この樹脂配合物を1000×600×6mmの注型用型に注入し、60℃で硬化させたところ、50分で硬化し、さらに110℃で2時間、後硬化させた。得られた硬化物の物性は表23に示す通り、耐衝撃性および加工性に問題があった。

【0245】

【表20】

(46)

特開平5-262808

89

90

	実 施 例	65	66	67	68	69
配 合 組 成 (重 量 部)	重合体〔62〕	50	45			
	重合体〔63〕			30		
	重合体〔64〕				50	40
	重合体〔61〕		5	4	5	5
	スチレン	48.5		25	25	25
	メタクリル酸メチル		43.5	36.5	13.5	23.5
	シランカップリング剤 (KBM-503)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	エチレングリコールジメタクリレ- ート		5			
	トリメチロールプロパントリメタ クリレート			3		5
	ジビニルベンゼン				5	
	硬化剤 (カヤエステルO) (注1)	0.8	0.8	0.4	0.4	0.8
	硬化剤 (カヤエステルP-70) (注2)			0.4	0.4	
	水酸化アルミニウム	200	200	300		
	花こう岩碎石 (注3)				200	
	樹脂破砕物 (注4)					200
	配合物の粘度 (ポイズ/30℃)	7	6	20	12	18

(注1) カヤエステルO: t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (化薬ヌ-
ーリー (株) 製)

(注2) カヤエステルP-70: t-ブチルパーオキシビバレート (化薬ヌ-
ーリー (株) 製)

(注3) 20~80メッシュ (粒径が約0.18~0.8mm) の粒径に破碎した花こ
う岩。)

(注4) 実施例65で得られた人工大理石を、ハンマーミルを用いて20~80メッ
シュの粒径に破碎したもの。

【0246】

【表21】

(47)

特開平5-262808

91

92

	実施例	65	66	67	68	69
成形硬化物の物性	熱変形温度(℃) (注1)	110	113	118	115	112
	アイゾッド衝撃強度 (Kg・cm/cm ²) (注2)	7.0	7.8	7.3	7.3	8.0
	落球衝撃高さ(cm) (注3)	70	80	75	75	85
	切削(切断面の欠け) (注4)	微小	極小	極小	微小	極小
	加工性(刀の耐久性) (注4)	2000	2000	1900	1800	2200

(注1) ASTM・D-648に準じて測定した。

(注2) JIS K-6911に準じて測定した(t: 6mm、フラットワイズ)。

(注3) JIS K-6718に準じて測定した(t: 6mm、鋼球11/2、重量225g)。

(注4) 切削加工性は、回転丸鋸刃(進鋼工業(株)製・ランニングソー)による切断面の欠けの程度および良好な切断面の得られた6mm厚さの硬化物の連続切断長さ(mm)で評価した。

【0247】

* * 【表22】

	比較例	31	32	33	34
配合組成重量部	ポリメタクリル酸メチル (注1)	27			
	ビニルエステル樹脂 (注2)				100
	スチレン		48.5	50	
	メタクリル酸メチル	73		20	
	シランカップリング剤 (KBM-503)		1.5	1.5	1.5
	エチレングリコールジメタクリレート		20		
	トリメチロールプロパントリメタクリレート			30	
	硬化剤 (カヤエステルO) (注3)	0.8	0.8		0.8
	硬化剤 (カヤエステルP-70) (注4)			0.5	
	水酸化アルミニウム	200	200	300	200
	配合物の粘度 (ポイズ/30℃)	200	9	10	300

(注1) ポリメタクリル酸メチル: アクリベットMD011、三菱レーヨン(株)製

(注2) ビニルエステル樹脂: ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂55部をスチレン45部に溶解させたもの

(注3) カヤエステルO: t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(化薬ヌーリー(株)製)

(注4) カヤエステルP-70: t-ブチルパーオキシピバレート(化薬ヌーリー(株)製)

【0248】

【表23】

(48)

特開平 5-262808

93

94

比較例		31	32	33	34
成形硬化物の物性	熱変形温度(℃) (注1)	100	200	230	105
	アイゾッド衝撃強度 (注2) (Kg·cm/cm ²)	2.5	2.6	3.5	3.5
	落球衝撃高さ(cm) (注3)	25	30	35	35
	切削(切断面の欠け) (注4)	小	やや大	やや大	やや大
	加工性(刀の耐久性) (注4)	800	700	600	700

(注1) ASTM・D-648に準じて測定した。

(注2) JIS K-6911に準じて測定した(t: 6mm、フラットワイズ)。

(注3) JIS K-6718に準じて測定した(t: 6mm、鋼球11/2、重量225g)。

(注4) 切削加工性は、回転丸鋸刃(産鋼工業(株)製・ランニングソー)による切断面の欠けの程度および良好な切断面の得られた6mm厚さの硬化物の連続切断長さで評価した。

【0249】－実施例70－

(両末端にカルボキシル基を有する重合体の合成) 攪拌器、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、実施例1で得られた重合体〔1〕100部、無水マレイン酸5.5部、トリエチルアミン2.8部を仕込み、80℃で6時間攪拌して、重合体〔70〕を得た。

【0250】重合体〔70〕の物性は、GPCによる測定より数平均分子量(Mn)が3800、アルコール性KOHによる滴定と先の数平均分子量より末端カルボキシル基数(Fn(COOH))は2.0というものであり、このことから、反応は定量的に進行したものと考えられる。

－実施例71－

(両末端にカルボキシル基を有する重合体の合成) 攪拌器、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、実施例13で得られた重合体〔13〕100部、無水コハク酸5.0部、酢酸ナトリウム部2.1を仕込み、80℃で6時間攪拌して、重合体〔71〕を得た。

【0251】重合体〔71〕の物性は、GPCによる測定より数平均分子量(Mn)が4100、アルコール性KOHによる滴定と先の数平均分子量より末端カルボキシル基数(Fn(COOH))は2.0というものであり、このことから、反応は定量的に進行したものと考えられる。

－実施例72－

(両末端にカルボキシル基を有する重合体の合成) 攪拌器、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、実施例14で得られた重合体〔14〕100部、無水フタル酸5.9部、トリエチルアミン2.0部を仕込み、80℃で6時間攪拌して、重合体〔72〕を得た。

【0252】重合体〔72〕の物性は、GPCによる測定より数平均分子量(Mn)が5100、アルコール性KOHによる滴定と先の数平均分子量より末端カルボキ

シル基数(Fn(COOH))は1.9というものであり、このことから、反応は定量的に進行したものと考えられる。

－実施例73－

(両末端および側鎖にカルボキシル基を有する重合体の合成) 攪拌器、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、実施例17で得られた重合体〔17〕100部、無水イタコン酸0.7部、トリエチルアミン0.3部を仕込み、90℃で6時間攪拌して、重合体〔73〕を得た。

【0253】重合体〔73〕の物性は、GPCによる測定より数平均分子量(Mn)が16000、アルコール性KOHによる滴定と先の数平均分子量よりポリマー1分子あたりのカルボキシル基数(Fn(COOH))は6.0というものであり、このことから、反応は定量的に進行したものと考えられる。

－実施例74－

実施例70で得た重合体〔70〕を表24に示す比率でエポキシ樹脂および硬化剤と混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0254】このエポキシ樹脂組成物について、接着試験と耐熱性試験を行った。接着試験は、被着体として、厚さ1.5mm(T型剥離試験は、0.5mm)の冷間圧延鋼板を#100サンドペーパーで研磨しアセトンで洗浄脱脂した物を用い、150℃で1時間加熱して接着剤を硬化させ、引張剪断力とT型剥離強度を測定することにより行った。耐熱性試験は、接着試験のサンプルを120℃の熱風乾燥下で約6日間放置し、熱風乾燥放置前後で接着試験を行って強度保持率を求めることにより行った。それらの結果を表24に示した。

【0255】－実施例75－

実施例70で得た重合体〔70〕とエポキシ樹脂を、予め150℃で3時間予備加熱後、硬化剤と混合する以外

(49)

特開平5-262808

95

は、実施例74と同じ操作を繰り返して、接着試験と耐熱性試験を行った。それらの結果を表24に示した。

－比較例35－

実施例74において、ゴム成分である重合体〔70〕を用いず、実施例74と同じ操作を繰り返して、接着試験を行った。その結果を表24に示した。

【0256】－比較例36－

実施例74において、重合体〔70〕を用いるかわりにゴム成分として宇部興産製のハイカーCTBN 1300X8を用いる以外は実施例74と同じ操作を繰り返す*10

96

*て、接着試験と耐熱性試験を行った。それらの結果を表24に示した。

－比較例37－

実施例75において、重合体〔70〕を用いるかわりにゴム成分として宇部興産製のハイカーCTBN 1300X8を用いる以外は実施例75と同じ操作を繰り返して、接着試験と耐熱性試験を行った。それらの結果を表24に示した。

【0257】

【表24】

			実施例 74	実施例 75	比較例 35	比較例 36	比較例 37
エポキシ樹脂 (部)		ELA 128 (住友化学製)	100	100	100	100	100
ゴム成分 (部)			20	20	0	20	20
硬化剤 (部)		ジシアンジアミド + 2-メチル イミダゾール	12 0.6	12 0.6	10 0.5	12 0.6	12 0.6
接着 力	引張せん断 力	Kg/cm ²	242	253	88	206	253
	T型 剝離強度	Kg/25mm ²	5.8	7.8	0.7	5.1	7.4
耐 熱 性	引張せん断 力強度保持 率	%	100	100	—	70	76
	T型剝離強 度保持率	%	100	100	—	53	48

【0258】

【発明の効果】この発明にかかる、両末端に水酸基を有する重合体の製造方法では、化合物(a)の存在下で、ビニル系単量体(b)の重合をラジカル重合開始剤(c)を用いて行う際、反応器内に、化合物(a)が反応中常に開始剤(c)の50モル倍以上存在するようにするとともに、これら(a)、(b)、(c)以外のものを実質的に用いないようにするため、重合体の両末端

に対して水酸基が容易かつ確実に、しかも効率良く導入され、その結果、両末端に水酸基を有する重合体を、有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から容易かつ安価に効率良く得ることが可能になる。

【0259】この製造方法により得られる、両末端に水酸基を有する重合体は、両末端に水酸基を有することにより、それ自身、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー、塗料、弾性壁材、塗膜防水材、床材、粘着剤、粘着性付与剤、接着剤、バインダー、シーリング

材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、人工皮革、合成皮革、弾性繊維、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として、非常に有用であるとともに、両末端の水酸基を適当な方法により反応させることにより、水酸基以外の官能基(例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、アミノ基、カルボキシ基、エチニル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など)を両末端に有する重合体へ容易に変換することが可能である。この重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシ基を有

(50)

特開平5-262808

97

する重合体は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤として大変有効である。また、両末端に水酸基を有する重合体の末端水酸基にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを複数個付加させることにより、界面活性剤などの原料となる。

【0260】この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する多官能化合物(d)とを必須成分として含む、この発明の組成物は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー、塗料、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー(磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等)、シーリング材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、ハイソリッド塗料、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、人工皮革、合成皮革、弾性繊維、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、人工大理石、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、反応性希釈剤等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等に用いられた場合、柔軟で強靱な機械物性を有するのみでなく、両末端に水酸基を有する重合体の主鎖を構成する単量体成分(b)の種類によっては、非常に良好な透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性などの物性も遺憾なく発揮し、非常に良好な物性を示す。

【0261】例えば、両末端に水酸基を有する重合体として重量平均分子量がおよそ1000~10000程度の低分子量のものを用い、これを、2官能イソシアネート化合物などとの組み合わせにより、基材に塗布後に、鎖延長させ、粘着剤として用いた場合、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られた従来の重合体を用いた場合(通常、重量平均分子量が10000以上のものが用いられる)に比べて、粘着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の粘着剤組成物にはなかった画期的な効果を持った粘着剤組成物が得られる。

【0262】この発明の組成物を接着剤組成物用途に用いる場合、この組成物は、必須成分の一つとして、この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体を含んでいるため、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られたアクリル系の重合体を用いた場合に比べて、同等の接着性能を出す場合、接着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の接着剤組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた接着剤は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた接着剤と比べて耐熱性が優れているとともに、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた接着

98

剤と比べると耐加水分解性が優れている。

【0263】この発明の組成物を人工皮革組成物及び/または合成皮革組成物用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせるため、耐加水分解性、耐熱性、耐候性において従来の人工皮革組成物及び/または合成皮革組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた人工皮革組成物及び/または合成皮革組成物は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた人工皮革組成物及び/または合成皮革組成物と比べて耐熱性が優れているとともに、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた人工皮革組成物及び/または合成皮革組成物と比べると耐加水分解性が優れている。

【0264】この発明の組成物を熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせるため、耐加水分解性、耐熱性、耐光劣化性において従来の熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物と比べて耐熱性が優れており、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物と比べると耐加水分解性が優れており、現在用いられているポリカーボネートポリオールを用いた熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物と比べると耐光劣化性が優れている。

【0265】この発明の組成物を床材用樹脂組成物用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせるため、耐加水分解性、耐熱性、耐光劣化性において従来の床材用樹脂組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた床材用樹脂組成物は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた床材用樹脂組成物と比べて耐熱性が優れており、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた床材用樹脂組成物と比べると耐加水分解性が優れており、現在用いられているポリカーボネートポリオールを用いた床材用樹脂組成物と比べると耐光劣化性が優れている。

【0266】この発明の組成物を印刷インキ組成物用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせるため、耐加水分解性、耐熱性、耐候性において従来の印刷インキ組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた印刷インキ組成物は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた印刷インキ組成物と比べて耐熱性が優れており、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた印刷インキ組成物と

(51)

特開平5-262808

99

比べると耐加水分解性が優れている。

【0267】この発明の組成物をウレタンフォーム用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせて用いるため、柔軟性、耐候性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、反発弾性率において従来のウレタンフォーム組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いたウレタンフォームは、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いたウレタンフォームと比べて耐熱性が優れており、現在用いられているポリエステルポリオールを用いたウレタンフォームと比べると耐加水分解性が優れている。主鎖がアクリルエステルである事による効果を有する現在市販されているアクリルポリオールでは、ヒドロキシエチルアクリレートとの共重合である為、1分子中に水酸基を3個以上含むポリマーが存在するので、人工皮革や合成皮革に欠かせない熱可塑性ポリウレタンを製造することは出来ない。

【0268】この発明の組成物をシーリング材用途に用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせる事により、柔軟かつ強靱で、耐候性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、反発弾性率において従来のシーリング材組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いたシーリング材は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いたシーリング材と比べて耐熱性が優れている。

【0269】前記両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物(h)と反応させて得られる両末端に重合性不飽和基を有する重合体に加えて、1分子中に重合性不飽和基を一個有するビニル系単量体を必須成分として含む組成物をゲルコート樹脂組成物、人工大理石用樹脂組成物、合わせガラス用樹脂組成物等に用いた場合、成型時の反応収縮が小さく、作業時の粘度が低く、作業性がよく、また、硬化物の硬度が大きく、強靱で耐候性のよい樹脂が得られる。

【0270】本発明の人工大理石用樹脂組成物から得られる人工大理石は、耐熱性、耐候性に優れるとともに、両末端に重合性不飽和基を有する重合体を用いることにより、本組成物は成型時の重合による収縮が小さいので、成型時にクラックが発生するなどの問題が解決される。また、重合体の末端で架橋構造に組み込まれるため、重合体主鎖にゴム成分を用いることにより、成型物の可とう性を大幅に向上させ、耐衝撃性の極めて良好な成型物を得ることができる。また、同様の理由で、切削加工時の欠けなどもなく、切削加工性も良好なものである。

【0271】さらに、重合時の重合収縮を抑え、成型物に可とう性を与えるために、従来より行われていた重合性不飽和基を有さない熱可塑性ポリマーを添加した場合

100

と異なり、添加する重合体が両末端に重合性不飽和基を有するため、成型後も架橋構造に組み込まれるので、添加量を増やしても、耐熱性が低下するなどの問題も生じず、また、可とう性も十分に付与される。

【0272】両末端に水酸基を有する重合体を、多官能イソシアネート化合物(e)と反応させて得られる、この発明のポリウレタン、ならびに、両末端に水酸基を有する重合体を、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)と反応させて得られる、この発明のポリエステルは、熱可塑性エラストマーや成型材料に用いた場合、柔軟で強靱な機械物性を有するのみでなく、両末端に水酸基を有する重合体の主鎖を構成するビニル系単量体成分(b)の種類によっては、非常に良好な透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐油性、耐薬品性などの物性も遺憾なく発揮し、非常に良好な物性を示す非常に有用なものである。

【0273】この発明にかかる、両末端にカルボキシル基を有する重合体は、その主鎖を構成するビニル系単量体(b)の種類を任意に選択することにより、両末端に水酸基を有する重合体と同様に、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、両末端にカルボキシル基を有する重合体から誘導されるポリエステルなどの各種樹脂は、非常に伸びがあり(曲げ加工性が良く)かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料、粘接着剤、熱可塑性エラストマー、各種成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂等の原料として有用なものである。さらに、この両末端にカルボキシル基を有する重合体は、水酸基末端では用いることが難しかったエポキシ樹脂の硬化剤および添加剤などにも用いることができるという特徴を有する。

【0274】次に、この発明にかかる両末端にカルボキシル基を有する重合体と、カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(1)とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物は、その主鎖を構成するビニル系単量体(b)の種類を任意に選択することにより、両末端に水酸基を有する重合体を含む組成物と同様に、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、両末端にカルボキシル基を有する重合体を含む組成物から誘導されるポリエステルなどの各種樹脂は、非常に伸びがあり(曲げ加工性が良く)かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料、粘接着剤、熱可塑性エラストマー、各種成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂等の原料として有用なものである。さらに、この両末端にカルボキシル基を有する重合体を含む組成物は、水酸基末端では用いることが難しかったエポキシ樹脂組成物に用いることができるという特徴を有する。

【0275】この発明の両末端にカルボキシル基を有す

特開平5-262808

102

つまり、この発明の両末端にカルボキシ基を有する重合体を用いたエポキシ樹脂組成物は、現在用いられているポリブタジエンポリオールやポリブタジエン／アクリロニトリルポリオールを添加したエポキシ樹脂組成物と比べて耐熱性と耐候性が優れている。

(72)発明者 田村 文秀
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内